

0 Unterteilung der technischen Chemie

Die technische Chemie wird im Rahmen der Vorlesung in drei Lehrbereiche – mechanische und thermische Grundoperationen, chemischen Reaktionstechnik, chemische Prozesskunde – eingeteilt.

0.1 Literaturempfehlung

Baerns, Behr et al: Technische Chemie. 2. Auflage 2013, Wiley-VCH.

1 Chemische Reaktionstechnik

1.1 Einführung

Die chemische Reaktionstechnik befasst sich mit der Stöchiometrie, Thermodynamik und Kinetik von Umsetzungen in Verbindung mit Transportvorgängen, sowie verschiedene Arten von Reaktortypen (Auswahl und Dimensionierung). Untersucht werden außerdem Reaktoren im allgemeinen sowie der Unterschied zwischen idealen und realen Reaktoren. Wichtig in der Praxis ist dabei die Versuchsplanung mithilfe computergestützter mathematischer Methoden.

Zur Vereinfachung werden im Rahmen der Vorlesung nur isotherme Reaktoren untersucht.

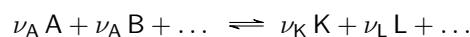
1.2 Grundlagen der chemischen Reaktionstechnik

1.2.1 Ziel

Ziel der Reaktionstechnik ist es, aus einer gegebenen Reaktion den bestmöglichen Umsatz zu generieren. Eine Hauptfrage, die sich ergibt, ist die nach der Beschaffenheit (Auslegung) des Reaktors. Häufig sollen im Labor entwickelte Synthesewege in den technischen Maßstab umgesetzt werden, wobei hier genau auf die Sicherheit geachtet werden muss (Vermeidung von Überhitzung oder Unterkühlung).

1.2.2 Voraussetzungen

Eine Musterreaktion sei im folgenden:



Maßgebend für den maximalen theoretischen Umsatz ist die Lage des Gleichgewichts. Um die Gleichgewichtskonstante zu berechnen, werden **thermodynamische Reaktionsgrößen** benötigt. Bedeutendste Größe ist die

Standardreaktionsenthalpie¹ $\Delta_R H^\ominus$, die aus den Standardbildungsenthalpien aller Reaktionspartner (Produkte und Edukte) errechnet werden kann.

Weitere Voraussetzung ist die Kenntnis der **Mikrokinetik**.

Mikrokinetik – Makrokinetik

Mikrokinetik (intrinsische Kinetik) ist die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion selbst (Bindungsbruch, Bildung neuer Bindungen). Makrokinetik betrachtet dann die Umsetzungsgeschwindigkeit, die nicht nur von der Mikrokinetik abhängig sein muss, sondern auch von Transportvorgängen abhängig sein kann.

Bekannt sein müssen deshalb außerdem **Stoff- und Wärmetransportvorgänge** und die zur Verfügung stehenden **Reaktortypen**.

Beispiel: Fetthärtung

Zur Härtung von fetten Ölen werden diese mit Wasserstoff an einem Nickel-Katalysator umgesetzt. Die Reaktion ist stark exotherm, sodass bei der Skalierung die Wärme wirksamer entzogen werden muss, damit die Reaktion nicht außer Kontrolle gerät. Außerdem ist die Hydrierung an sich sehr schnell, geschwindigkeitsbestimmend ist der Stofftransport, sodass dieser optimiert werden muss.

1.2.3 Grundbegriffe

Als **Reaktionsmasse** wird die Gesamtheit der im Reaktor befindlichen Stoffe bezeichnet. Die an der Reaktion teilnehmen Stoffe werden als **Reaktanden** (Edukte i,j, \dots und Produkte k,l, \dots), die nicht teilnehmenden als **Begleitstoffe** bezeichnet. Begleitstoffe werden nochmals unterteilt in **Inertstoffe** (Lösungsmittel, Träger- und Verdünnungsgase) und **Katalysatoren**.

Eine **Phase** ist ein Bereich im Raum, in dem das chemische Potential konstant ist. Phasen werden unterteilt in Feststoffe und Fluide (Flüssigkeiten, Gase und überkritische Fluide). Befinden alle Stoffe der Reaktionsmasse in einer Phase, so spricht man von einem homogenen Reaktionssystem (gekennzeichnet durch Isotropie). Liegt die Reaktionsmasse in mindestens zwei Phasen vor, spricht man von einem heterogenen Reaktionssystem.

Die **Betriebsweise** eines Reaktors legt fest, wie die Reaktanden und Begleitstoffe in den Reaktor hinein- und hinausgelangen. Es wird unterschieden in

- diskontinuierliche Betriebsweise (Satzbetrieb, *batch mode*: „Deckel auf, Stoffe rein, Deckel zu, Umsetzen lassen, Deckel auf, Stoffe raus“)
- kontinuierliche Betriebsweise (Fließbetrieb, Zugabe und Entnahme von Reaktionsmasse geschieht jederzeit, muss aber nicht zeitlich konstant sein)
- halbkontinuierliche Betriebsweise (Teilfließbetrieb, etwa die Fetthärtung: Öl und Katalysator diskontinuierlich, Wasserstoff kontinuierlich)

Die **Reaktionsführung** beschreibt, wie mit der Wärme verfahren wird.

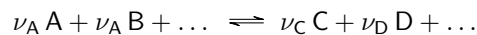
¹Die Standardreaktionsgrößen sind nur auf einen Druck von 1 bar bezogen, sie ist temperaturabhängig und nicht auf 298,15 K festgelegt.

- isotherme Reaktionsführung (kontinuierlicher Wärmeaustausch mit der Umgebung, aktive Unterstützung; $\frac{dT}{dt} = 0$)
- adiabatische (adiabate) Reaktionsführung (kein Wärmeaustausch mit der Umgebung; $\frac{\delta Q}{dt} = 0$ und $\frac{dT}{dt} \neq 0$)
- polytrope Reaktionsführung (liegt zwischen isothermer und adiabatischer Reaktionsführung)

Um den Erfolg einer Reaktion zu bestimmen, wird die Ausbeute berechnet. Eine für die technische Chemie nützliche Definition muss dabei auch auf den kontinuierlichen Betrieb angewandt werden können.

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 30.10.2013

Eine tatsächliche Umsetzung muss nicht immer nur nach einer einzigen Gleichung ablaufen. Es sind Parallel- und Konsekutivreaktionen möglich. Zur Vereinfachung nehmen wir an, die Umsetzung sei durch die einzige Reaktionsgleichung



mit den ganzzahligen stöchiometrischen Faktoren ν beschrieben.

Ein Reaktor sei als Blackbox beschrieben, in die ein Zulaufstrom (*feed*) hineinfließt und aus der ein Austrags- beziehungsweise Produktstrom herausläuft.

Der **Zulaufstrom** lässt sich beschreiben als Volumenstrom \dot{V}_0 (Einheit: $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), als Massenstrom $\sum_i \dot{m}_{i,0}$ oder als Stoffmengenstrom $\sum_i \dot{n}_{i,0}$. Entsprechend lässt sich auch der **Austragsstrom** als Volumenstrom \dot{V}_a , Massenstrom $\sum_i \dot{m}_{i,a}$ oder Stoffmengenstrom $\sum_i \dot{n}_{i,a}$ beschreiben.

Der **Umsatz** X_i (*conversion*, immer zwischen 0 und 1) der Komponente i wird definiert als Anteil der umgesetzten Stoffmengen an der eingesetzten Stoffmenge. Der Umsatz wird immer auf die Unterschusskomponente (Leitkomponente) bezogen. Im **Satzbetrieb** gilt:

$$\begin{aligned} X_i &= \frac{n_{i,0} - n_{i,t}}{n_{i,0}} = 1 - \frac{n_i}{n_{i,0}} \\ &= \frac{c_{i,0} \cdot V_{R,0} - c_i \cdot V_R}{c_{i,0} \cdot V_{R,0}} \end{aligned} \quad (1)$$

Der Index $_R$ bezieht sich dabei auf das Reaktionsvolumen im Reaktor. Bei volumenkonstanten Reaktionen ($V_{R,0} = V_R = V$) vereinfacht sich dies zu

$$X_i = \left(1 - \frac{c_i}{c_{i,0}} \right) \cdot V$$

Im **Fließbetrieb** gilt dasselbe, nur nimmt hier die Konzentration im Reaktor nicht mehr über die Zeit, sondern über den Raum ab. Das bedeutet:

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_{i,a}}{\dot{n}_{i,0}} = 1 - \frac{\dot{n}_{i,a}}{\dot{n}_{i,0}} \quad (2)$$

Bei der Beschreibung mit Konzentrationen und Volumina ist zu berücksichtigen, dass nur das Volumen strömt, die Konzentration strömt nicht – sie ist lokal konstant.

$$X_i = \frac{c_{i,0} \cdot \dot{V}_0 - c_i \cdot \dot{V}_a}{c_{i,0} \cdot \dot{V}_0} \quad (3)$$

Bei volumenkonstanten Reaktionen ($\dot{V} = \dot{V}_0 = \dot{V}_a$) vereinfacht sich dies zu

$$X_i = \left(1 - \frac{c_i}{c_{i,0}}\right) \cdot \dot{V}$$

Die **Ausbeute** $Y_{k,i}$ (*yield*, üblicherweise zwischen 0 und 1, gelegentlich über 1) des Produkts k ist die gebildete Stoffmenge an k bezüglich der eingesetzten Stoffmenge Edukts i (üblicherweise ist i Unterschusskomponente, denn „sonst kriegen Sie etwas verrückte Werte raus“). In der Formel zur Berechnung müssen dabei die Stöchiometriefaktoren berücksichtigt werden (wenn pro A zwei C entstehen, kann die Ausbeute an C trotzdem nicht 200 % betragen). Im **Satzbetrieb** gilt:

$$Y_{k,i} = \frac{n_k - n_{k,0}}{n_{i,0}} \cdot \frac{|\nu_i|}{\nu_k}, \quad (4)$$

wobei meistens $n_{k,0} = 0$ gilt. Die Betragszeichen werden gesetzt, da Stöchiometrikoeffizienten für Edukte negativ sind (statt der Betragszeichen könnte also auch ein Minuszeichen gesetzt werden). Die Summe aller Ausbeuten kann bei Addition aller aus einem Edukt entstehenden Produkte über 100 % liegen, wenn Koppelprodukte entstehen.

Im **Fließbetrieb** gilt

$$Y_{k,i} = \frac{\dot{n}_{k,a} - \dot{n}_{k,0}}{\dot{n}_{i,0}} \cdot \frac{|\nu_i|}{\nu_k} \quad (5)$$

Häufig werden relative Umsätze und Ausbeuten verwendet:

$$X_{i,rel} = \frac{X_i}{X_{i,eq}} \quad (6)$$

$$Y_{k,i,rel} = \frac{Y_{k,i}}{Y_{k,i,eq}} \quad (7)$$

Dabei wird der thermodynamisch maximal mögliche Umsatz (die maximal mögliche Ausbeute) als 100 % definiert. Wir werden jedoch im Rahmen der Vorlesung fast immer davon ausgehen, dass der/die thermodynamisch maximal mögliche Umsatz/Ausbeute bei 100 % liegt.

Die **Selektivität** $S_{k,i}$ (zwischen 0 und 1) ist die gebildete Stoffmenge des Produkts k im Verhältnis zur umgesetzten Stoffmenge von i . Im **Satzbetrieb** gilt:

$$\begin{aligned} S_{k,i} &= \frac{Y_{k,i}}{X_i} \\ &= \frac{n_k - n_{k,0}}{n_{i,0} - n_i} \cdot \frac{|\nu_i|}{\nu_k} \end{aligned} \quad (8)$$

Im **Fließbetrieb** entsprechend

$$S_{k,i} = \frac{\dot{n}_{k,a} - \dot{n}_{k,0}}{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_{i,a}} \cdot \frac{|\nu_i|}{\nu_k} \quad (9)$$

In Abwesenheit von Koppelprodukten ist die Summe aller Selektivitäten bezüglich eines Edukts i eins:

$$\sum_k S_{k,i} = 1 \quad (10)$$

Die **Produktionsleistung** $\dot{n}_{k,a}$ (oder $\dot{m}_{k,a}$) beschreibt die Menge an Produkt pro Zeit. Diese Produktionsleistung steigt allerdings mit der Größe des Reaktors und der Anzahl der Reaktoren. Aussagekräftiger für die Leistungsfähigkeit eines Reaktors ist die **Reaktorkapazität** $\frac{\dot{n}_{k,a}}{V_R}$ (oder $\frac{\dot{m}_{k,a}}{V_R}$). Die Reaktorkapazität wird (unpräzise) auch als Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) bezeichnet:

$$RZA = \frac{\dot{m}_{k,a}}{V_R} \quad (11)$$

Die **Raumzeit** (*space time*) beschreibt die Reaktorbelastung. Sie gibt an, wie lange es dauert, bis der Reaktor beim gegebenen Eingangsreaktorvolumen einmal gefüllt ist:

$$ST = \tau = \frac{V_R}{\dot{V}_0} \quad (12)$$

Ihr Kehrwert ist die **Raumgeschwindigkeit** (*space velocity*):

$$SV = \frac{1}{ST} = \frac{\dot{V}_0}{V_R} \quad (13)$$

Dabei bezieht sich \dot{V}_0 auf das Volumen, das in den Reaktor hineingeht, nicht auf das Volumen, das die Stoffe im Reaktor einnehmen. Man bezieht das Volumen gerne auf Flüssigkeiten (*liquid hourly space velocity LHSV*). Die *LHSV* liegt in der Regel zwischen $0,1 \text{ h}^{-1}$ und 10 h^{-1} . Es gibt außerdem noch die **Kontaktzeit** (*weight hourly space velocity, WHSV* = $\frac{\dot{m}_{i,0}}{m_{kat}}$ mit der Katalysatormasse m_{kat}).

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 07.11.2013

Umsatz und Selektivität sind in der Regel gekoppelt. Eine Erhöhung des Umsatzes führt häufig zu einer Veränderung der Selektivität.

1.3 Chemische Reaktoren

1.3.0 Reaktortypen

Es gibt etwa 300 grundlegende Arten von Reaktoren, von denen im Rahmen der Vorlesung etwa 20 relevant sind.

Die Extreme sind ein Reaktor, der ein Volumen bereitstellt, welches durch Rühren vermischt wird, und ein Rohr, durch das die Reaktanden strömen.

Die **Einteilung** von Reaktoren kann nach verschiedenen Gesichtspunkten vorgenommen werden:

- Betriebsweise (kontinuierlich, diskontinuierlich)
- Phasenverhältnisse (fluid/fluid, fluid/fest, dreiphasig)
- Stoffmengenstromführung (Gleichstrom, Gegenstrom, Kreuzstrom)
- Temperaturführung (isothermisch, adiabatisch, polytrop)

Auswahlkriterien für Reaktoren sind in dieser Reihenfolge:

1. Realisierung des Wärmeübergangs
 - Sicherheit von Anlage und Mitarbeitern bei exothermen Reaktionen
 - Kontinuität von endothermen Reaktionen
2. Stoffübergang
 - Sicherstellen, dass die Reaktanden zusammenkommen

3. Selektivität

4. Umsatz

Nach der Betriebsweise lassen sich unterscheiden:

- diskontinuierlich: Rührkessel
- kontinuierlich: fluid/fluid (RT4), fluid/fest (RT5, RT6), Dreiphasen (RT7)
- halbkontinuierlich (eine Phase verbleibt im Reaktor, eine fährt kontinuierlich)

Eine genauere Unterteilung der kontinuierlichen Reaktoren ist:

fluid/fluid (RT4)

- Sprühturm: Kontakt zwischen Flüssigkeit und Gasphase ist aufgrund der hohen Austauschoberfläche der Tröpfchen hoch. Hohe Gasdurchsätze (Gasphase nimmt großes Volumen ein) sind möglich. Die Kontaktzeit ist schlecht kontrollierbar.
- Rieselfilmreaktor: Ein Sprühturm gefüllt mit einem inerten Feststoff, der die Reaktionsoberfläche darstellt. Die Verweilzeit der Flüssigkeit ist höher, das Gasvolumen ist jedoch kleiner. Wärmeübergang ist schlecht realisierbar. Beispiel: Sulfonierungen.
- Bodenkolonnen: Gas-flüssig-Kontakt findet auf den durchlässigen Böden statt. Der Gasstrom wird so eingestellt, dass die Flüssigkeit nicht durch die Löcher im Boden fließt. Die Austauschoberfläche ist jedoch gering. Beispiel: Solvay-Verfahren.
- Kammerreaktor: Rührkessel, die übereinandergestapelt sind (Gegenstromprinzip mit starker Kompartimentierung und bessere Durchmischung im Vergleich zur Bodenkolonnen).
- Statikmischer: Ähnlich wie der Rieselfilmreaktor, nur mit einem Stahlnetz. Mischung ohne Bewegung. Die Flüssigphase überwiegt. Verweilzeit wird über die Strömungsgeschwindigkeit geregelt.
- Blasensäule (Umkehrung der Phasenverhältnisse im Vergleich zum Sprühturm). Durchmischung kann im Betrieb (online) nicht gesteuert werden. Konzeption eingeschränkt durch das Design möglich. Verweilzeit schlecht kontrollierbar.
- Rührkessel: ähnlich der Blasensäule, aber bessere Durchmischung und Verweilzeitkontrolle. Bewegliche Teile sind jedoch wartungsintensiv.

fluid/fest (RT5)

- Vollraumreaktor mit Festbett (fest=stationär). Festbett ist meist ein Katalysator, selten ein Reaktand. Das Festbett muss meist erwärmt (äußerst selten gekühlt) werden. Beispiel: Abgaskatalyse (Schwefeltraps im Katalysator sind instationär und wandeln SO_x in feste Sulfate um). Die Verweilzeitkontrolle ist schwierig, Strömungsprofile sind schlecht kontrollierbar. Wärmetransport kann eine gewisse Herausforderung darstellen.
- Hordenreaktor ähnelt dem Vollraumreaktor, hat jedoch Zwischenräume, in denen sich Wärmetauscher befinden. Der Wärmetauscher ist essentiell bei thermodynamisch kontrollierten exothermen Reaktionen (Schwefelsäureherstellung: SO_2 -Oxidation).

- Der Rohrbündelreaktor wird eingesetzt, wenn noch größerer Wärmeaustausch erforderlich ist. Beispiel: Oxidation von Propen zu Propenal (Acrolein) mit O_2 . Ähnlich wie ein Vollraumreaktor, der in meterlange Röhren von 3 cm . . . 5 cm Breite unterteilt ist. Hier ist die Verweilzeitkontrolle gut.
- Flachbettkontaktofen: Ein gewobenes Metallnetz (ähnlich einem mittelalterlichen Kettenhemd) ist in einem Reaktionsraum aufgespannt. Beispiel: Ammoniakoxidation (OSTWALD-Verfahren).
- Wirbelschichtreaktor: Der Feststoff befindet sich in Form fein verteilter Partikel, die von unten mit einem Gas durchströmt werden. Die Bewegung im Reaktionsraum lässt sich ähnlich wie eine siedende Flüssigkeit beschreiben. Die heftige Bewegung führt zu sehr gutem Wärmeaustausch. Die Verweilzeitkontrolle ist sehr schlecht. Sie hat aber den Vorteil, dass Gase gut mit Feststoffen zur Reaktion gebracht werden kann (Rösten von Erzen, früher auch von Pyrit). Beispiel: Herstellung von Acrylnitril aus Propen und Ammoniak (mehrere 100 kJ mol^{-1} Enthalpie).
- Flugstromreaktor: Strömungsgeschwindigkeit wird so hoch gewählt, dass der Feststoff mit dem Gasstrom ausgetragen wird. Dies ist eventuell bei Katalysatoren gewünscht, die bei zu hoher Kontaktzeit zerstört werden.

Dreiphasenreaktoren (RT7)

- Suspensionsreaktor (Rührkessel mit Feststoff in der Flüssigkeit). Die Durchmischung ist gut und online kontrollierbar. Verweilzeitkontrolle ist praktisch nicht möglich. Der Reaktor ist einfacher zu bauen und zu bedienen und weiter verbreitet.
- Sumpfreaktor (gepackte Aufstromblasensäule): Ähnlich wie ein Rieselfilmreaktor oder eine Blasensäule. Der Feststoff ist dabei nicht inert, sondern reaktiv. Die Verweilzeitkontrolle ist besser. Die Durchmischung ist aber nicht online steuerbar und die Konzeption sehr aufwendig.

1.3.1 Ideale Reaktoren

Der wichtigste Punkt an einem Reaktor, der für eine mathematische Beschreibung erforderlich ist, ist die Veränderung der Konzentration der Reaktanden in Zeit und Raum (Raum-Zeit-Verhalten). Um ausrechnen zu können, wie ein Reaktor, der einen bestimmten Umsatz bei einer bestimmten Reaktion ermöglichen soll, gebaut werden muss, muss das Modell hinreichend einfach sein. Die drei grundlegendsten Modelle sind die des diskontinuierlichen Rührkessels, des kontinuierlichen Rohrreaktors und des kontinuierlichen Rührkessels.

Diskontinuierlicher Rührkessel (Perfectly Stirred Reactor: PSR)

Für den idealen Reaktor des PSR wird angenommen, dass die Zusammensetzung zu jeder Zeit überall im Raum gleich ist.

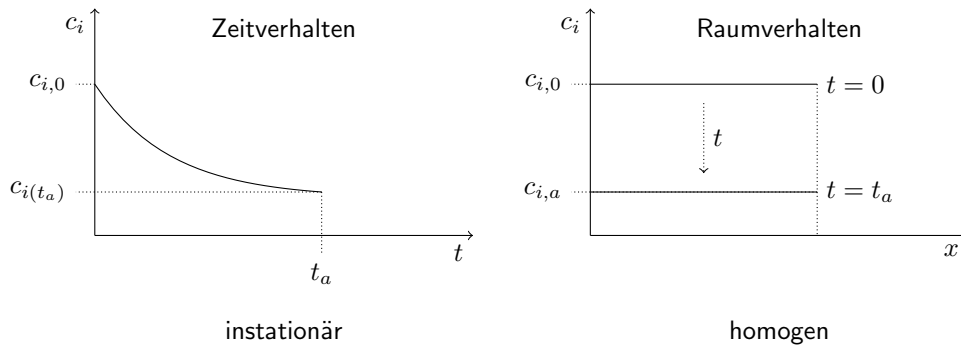


Abbildung 1: Raum-Zeit-Verhalten eines diskontinuierlichen Rührkesselreaktors (PSR)

Prof. Dr. Roger Gläser
 „Grundlagen der Technischen Chemie“
 Vorlesung 13.11.2013

Kontinuierliches Rohr (Plug/Piston Flow Reactor: PFR)

Durch ein Rohr der Länge L mit kreisförmigem Querschnitt fließt die Reaktionsmasse mit einer Geschwindigkeit. Dabei wird das Strömungsprofil, das durch Reibung mit der Reaktorwand und Viskosität (innere Reibung) zustande kommt, vernachlässigt. Dadurch ist die Strömungsgeschwindigkeit radial identisch (Propfengeschwindigkeit oder Kolbenströmung). Sie darf aber im Verlauf des Rohres variieren.

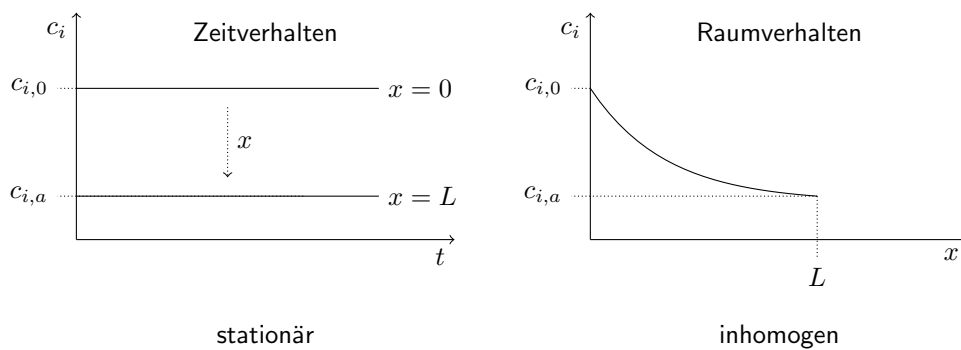


Abbildung 2: Raum-Zeit-Verhalten eines kontinuierlichen Rohrreaktors (PFR)

Die $c(x)$ -Kurve des PFR ist für den Fall konstanter Strömungsgeschwindigkeit gleich der $c(t)$ -Kurve des PSR und umgekehrt – beim Übergang vom PSR zum PFR kehren sich Raum- und Zeit-Verhalten um.

Wichtig: Das Raumverhalten ist inhomogen, nicht heterogen. Begriff „heterogen“ ist reserviert für den Fall, dass mehr als eine Phase vorliegt.

Kontinuierlicher Rührkessel (Continuous Stirred Tank Reactor: CSTR)

Der kontinuierliche Rührkessel ist ebenfalls perfekt durchmischt. Es gibt einen kontinuierlichen Eintragsstrom mit $c_{i,0}$ und einen Austragsstrom mit $c_{i,a}$. Sobald der Eintragsstrom in den Reaktor gelangt, wird er sofort perfekt im Reaktor verteilt, sodass (außer im Eingangsstrom, der jedoch nicht innerhalb des Reaktors vorliegt und somit bei der Beschreibung des Reaktors nicht betrachtet wird) überall dieselbe Konzentration

herrscht (homogen). Bezüglich des Zeitverhaltens ist der Reaktor stationär, da sich ein Gleichgewicht zwischen Eintragsstrom, Austragsstrom und Reaktion einstellt.

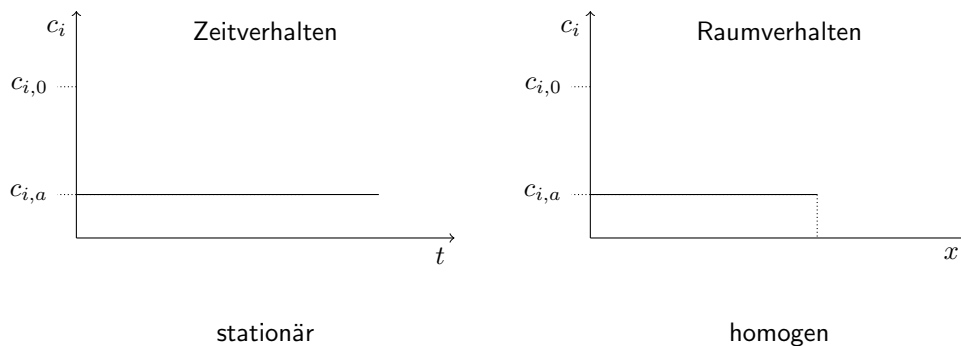


Abbildung 3: Raum-Zeit-Verhalten eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors (CSTR)

1.3.2 Kombinationen idealer Reaktoren (RT8)

Zur besseren Beschreibung realer Reaktoren werden mehrere ideale Reaktoren mathematisch kombiniert.

Ist der PFR nicht mehr vollständig ideal, kann er so beschrieben werden, dass ein Teil des Stroms, der den Ausgang erreichen würde, nicht mehr aus dem Reaktor hinausgeht, sondern wieder in den Eintragsstrom zurückgeführt wird. Es können so Typen zwischen PFR und PSR abgebildet werden (Schlaufenreaktor mit 70 % PFR- und 30 % PSR-Anteil).

Eine andere Herangehensweise ist der Ausgangspunkt des CSTR, der mehrfach hintereinandergeschaltet wird (Rührkesselkaskade). Der Grenzwert unendlich vieler CSTR hintereinander ist ein PFR.

Die Modelle idealer Reaktoren können beliebig kombiniert werden und so reale Reaktoren beliebig genau beschreiben.

1.3.3 Stoff- und Wärmebilanzen

Allgemeine Stoffbilanz

Um eine Stoffbilanz (hier: Stoffmengenbilanz, andernorts auch: Massenbilanz) zu beschreiben, wird ein Volumenelement V_R (kann differentiell sein, kann auch der ganze Reaktor sein) betrachtet. In dieses Volumenelement fließt der zugeführte Stoffmengenstrom $\dot{n}_{i,0}$. Aus dem Volumenelement kommt der abgeführte Stoffmengenstrom $\dot{n}_{i,a}$. Die Ursache für diese Stoffmengenströme kann ein Konzentrationsgradient (Diffusion) oder eine mechanische Ursache (freiwillige Konvektion: Temperaturunterschiede, erzwungene Konvektion: Druckunterschiede) sein. Berücksichtigt werden müssen auch die Akkumulation $\frac{dn_i}{dt}$ (Teile des Stoffmengenstromes, die im Reaktor verbleiben und sich dort ansammeln) und der Stoffmengenstrom, der sich durch chemische Reaktion verändert (gebildet/verbraucht) hat, die makroskopische Stoffmengenänderung P_i (Dimension: Stoffmenge pro Zeit). Es gilt

$$P_i = R_i \cdot V_R \quad (14)$$

Damit hat R_i (in den Seminaraufgaben r_i) die Dimension einer Konzentrationsänderung pro Zeit und es gilt

$$\begin{aligned} R_i &= \frac{dc_i}{dt} \\ &= \frac{1}{V_R} \frac{dn_i}{dt} \end{aligned} \quad (15)$$

Nun müssen Zustrom, Abstrom, Akkumulation und Reaktion berechnet werden. Es gilt die allgemeine Stoffbilanzgleichung

Akkumulation = Zustrom – Abstrom + Reaktion

$$\begin{aligned}\frac{dn_i}{dt} &= \dot{n}_{i,0} - \dot{n}_{i,a} + P_i \\ &= \dot{n}_{i,0} - \dot{n}_{i,a} + R_i \cdot V_R\end{aligned}\quad (16)$$

Folgende Sonderfälle sind relevant:

$$\frac{dn_i}{dt} = 0 \Leftrightarrow \text{kontinuierlich betriebener Reaktor} \quad (17)$$

$$\dot{n}_{i,0} = \dot{n}_{i,a} = 0 \Leftrightarrow \text{diskontinuierlich betriebener Reaktor} \quad (18)$$

$$P_i = 0 \Leftrightarrow i \text{ nimmt (formal) nicht an der Reaktion teil} \quad (19)$$

Gleichung 19 gilt auch für Lösungsmittel und Katalysatoren. Diese Stoffe nehmen als Begleitstoffe an der Reaktion formal nicht teil.

Die allgemeine Stoffbilanz in Gleichung 16 ist eine Vereinfachung. Noch allgemeiner gilt

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div}(c_i \cdot \vec{u}) + D_i \cdot \text{div}(\text{grad } c_i) + \sum_k r_{i,k} \quad (20)$$

Dabei sind k die verschiedenen Reaktionen, an denen i teilnimmt, \vec{u} ist die Strömungsgeschwindigkeit.

Nach dem 1. FICKSche Diffusionsgesetz ist die Stoffstromdichte \vec{j}

$$\begin{aligned}j &= \frac{1}{A} \cdot \frac{dn_i}{dt} = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \\ \vec{j} &= -D_i \cdot \text{grad } c_i\end{aligned}\quad (21)$$

Allgemeine Wärmebilanz

Die allgemeine Wärmebilanz ist

$$\frac{\partial(\rho \cdot c_p \cdot T)}{\partial t} = -\text{div}(\rho \cdot c_p \cdot T \cdot \vec{u}) + \text{div}(\lambda \cdot \text{grad } T) + \sum_{k,i} r_k \cdot (-\Delta_{R,k} H)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit λ , im Rahmen dieser Vorlesung jedoch nicht relevant.

Stoffbilanz im PSR

Im PSR sei bei $t = 0$

- die Ausgangsstoffmenge $n_{i,0}$
- die Anfangskonzentration $c_{i,0}$
- der Anfangsumsatz $X_{i,0}$

Bei $t = t_R$ dann

- die Ausgangsstoffmenge $n_{i,a}$
- die Anfangskonzentration $c_{i,a}$

- der Anfangsumsatz $X_{i,a}$

Der PSR ist diskontinuierlich. Entsprechend 18 folgt damit aus 16

$$\frac{dn_i}{dt} = R_i \cdot V_R \quad (22)$$

Für den Umsatz gilt

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}}$$

$$n_i = n_{i,0} \cdot (1 - X_i)$$

Differentiation nach der Zeit liefert

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} &= \frac{d}{dt} (n_{i,0} \cdot (1 - X_i)) \\ &= \frac{dn_{i,0}}{dt} - \frac{d(n_{i,0} \cdot X_i)}{dt} \\ &= -n_{i,0} \cdot \frac{dX_i}{dt} \end{aligned}$$

Damit wird 22 zu

$$-n_{i,0} \cdot \frac{dX_i}{dt} = R_i \cdot V_R \quad (23)$$

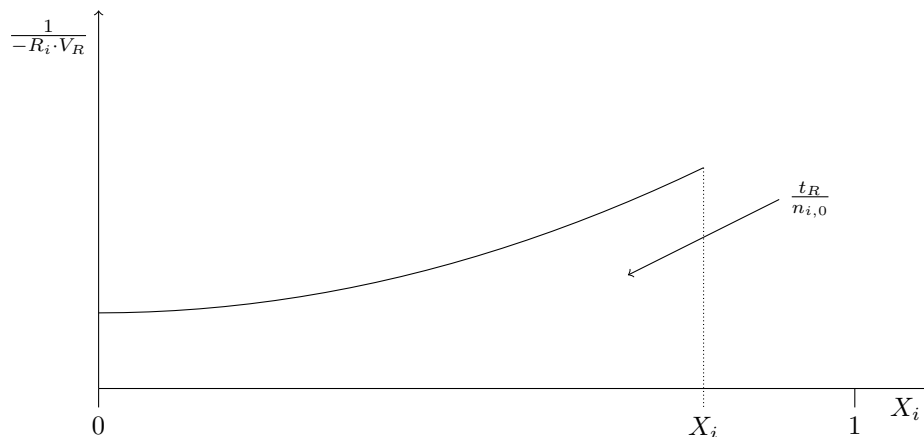
Nun lassen sich die Variablen separieren und integrieren

$$\int_0^{t_R} dt = n_{i,0} \cdot \int_0^{X_i} \frac{dX_i}{-R_i \cdot V_R} \quad (24)$$

$$\frac{t_R}{n_{i,0}} = \int_0^{X_i} \frac{dX_i}{-R_i \cdot V_R} \quad (25)$$

Bei dieser Gleichung handelt es sich um die Auslegungsgleichung (*design equation*) für den PSR. Man sieht: Wenn die Kinetik (Abhängigkeit $R_i(X_i)$) der Reaktionsgeschwindigkeit vom Umsatz) der Reaktion nicht bekannt ist, kann kein Reaktor dimensioniert werden!

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 21.11.2013



Das Integral unter der Kurve ist $\frac{t_R}{n_{i,0}}$.

Stoffbilanz im CSTR

In einen kontinuierlichen Rührkessel fließe in einem Volumenstrom \dot{V}_0 eine Stoffmenge $\dot{n}_{i,0}$ (Konzentration $c_{i,0}$) mit dem Eingangsumsatz $X_i = 0$. Aus ihm fließe der Volumenstrom \dot{V}_a mit der Stoffmenge $\dot{n}_{i,a}$ (Konzentration $c_{i,a}$) und einem Umsatz $X_i \neq 0$.

Da der Reaktor stationär ist, muss die Akkumulation $\frac{dn_i}{dt}$ verschwinden. Aus Gleichung 16 wird damit

$$0 = \dot{n}_{i,0} - \dot{n}_{i,a} + R_i \cdot V_R \quad (26)$$

Um den Umsatz in diese Gleichung zu bringen, wird für X_i die Gleichung

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_{i,a}}{\dot{n}_{i,0}}$$

verwendet. Damit wird aus Gleichung 26:

$$\begin{aligned} 0 &= \dot{n}_{i,0} \cdot X_i + R_i \cdot V_R \\ \frac{V_R}{\dot{n}_{i,0}} &= \frac{X_i}{-R_i} \end{aligned} \quad (27)$$

Dabei ist die Konzentration im kontinuierlichen Fall

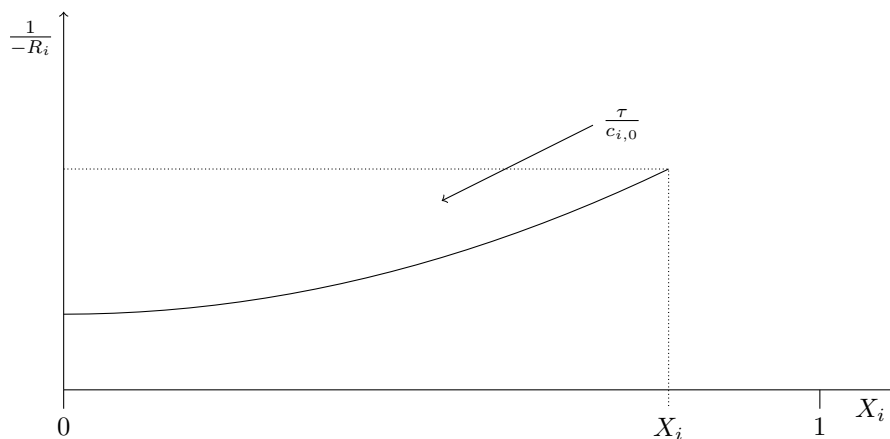
$$c_{i,0} = \frac{\dot{n}_{i,0}}{\dot{V}_0}, \quad (28)$$

sodass beim Einsetzen

$$\frac{V_R}{c_{i,0} \cdot \dot{V}_0} = \frac{X_i}{-R_i}$$

folgt. Mit der Raumzeit aus Gleichung 12 ($\tau = \frac{V_R}{\dot{V}_0}$) folgt schließlich

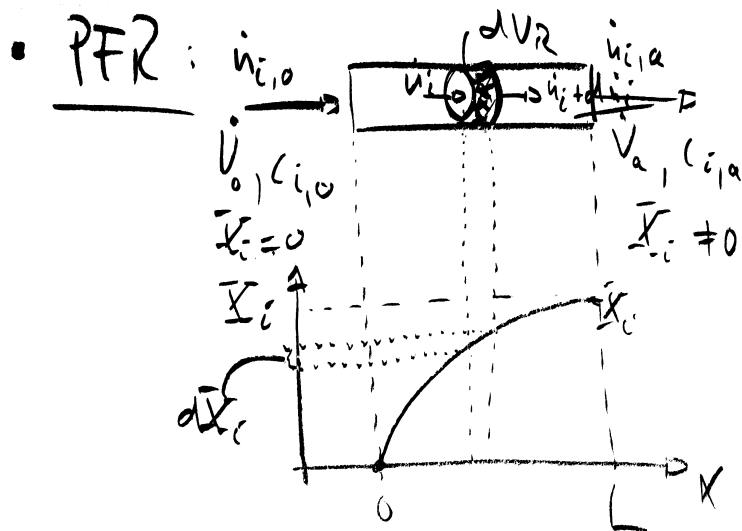
$$\tau = c_{i,0} \cdot \frac{X_i}{-R_i} \quad (29)$$



Im Vergleich zum PSR wird hier mehr Volumen benötigt.

Stoffbilanz im PFR

In einen Strömungsrohrreaktor fließe ein Stoffmengenstrom $\dot{n}_{i,0}$ in einem Volumenstrom von \dot{V}_0 (Konzentration $c_{i,0}$) mit einem Eingangsumsatz $X_i = 0$. Aus ihm fließe ein Stoffmengenstrom $\dot{n}_{i,a}$ in einem Volumenstrom von \dot{V}_a (Konzentration $c_{i,a}$) mit einem Endumsatz $X_i \neq 0$:



Da der Reaktor inhomogen ist, kann die Stoffmengenbilanz nur für ein infinitesimales Volumenelement dV_R betrachtet werden. In diesem Volumenelement mit der Länge dL findet eine infinitesimale Änderung des Umsatzes dX_i statt. Für dieses Volumenelement gilt folglich die Stoffbilanz

$$0 = \dot{n}_i - (\dot{n}_i + d\dot{n}_i) + R_i \cdot dV_R \quad (30)$$

Der infinitesimale Umsatz für das infinitesimale Volumenelement ist

$$dX_i = \frac{\dot{n}_i - (\dot{n}_i + d\dot{n}_i)}{\dot{n}_i} = -\frac{d\dot{n}_i}{\dot{n}_i} \quad (31)$$

Für jedes i gilt

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i}{\dot{n}_{i,0}}$$

und damit

$$dX_i = -\frac{d\dot{n}_i}{\dot{n}_{i,0}} \quad (32)$$

Aus 32 folgt, dass das \dot{n}_i in Gleichung 31 $\dot{n}_{i,0}$ ist. Damit wird 30 zu

$$\begin{aligned} 0 &= -d\dot{n}_i + R_i \cdot dV_R \\ 0 &= \dot{n}_{i,0} \cdot dX_i + R_i \cdot dV_R \end{aligned}$$

Trennung der Variablen liefert

$$dV_R = \dot{n}_{i,0} \cdot \frac{dX_i}{-R_i} \quad (33)$$

Dies lässt sich integrieren:

$$\begin{aligned} \int_0^{V_R} dV_R &= \dot{n}_{i,0} \cdot \int_0^{X_i} \frac{dX_i}{-R_i} \\ V_R &= \dot{n}_{i,0} \cdot \int_0^{X_i} \frac{dX_i}{-R_i} \end{aligned} \quad (34)$$

Zusammenfassung der Gleichungen

$$\text{PSR} \quad \frac{t_R}{n_{i,0}} = \int_0^{X_i} \frac{dX_i}{-R_i \cdot V_R} \quad \text{Gleichung 25}$$

$$\text{CSTR} \quad \tau = c_{i,0} \cdot \frac{X_i}{-R_i} \quad \text{Gleichung 29}$$

$$\text{PFR} \quad V_R = \dot{n}_{i,0} \cdot \int_0^{X_i} \frac{dX_i}{-R_i} \quad \text{Gleichung 34}$$

Da nach den Gleichungen 12 und 28

$$\frac{V_R}{\dot{n}_{i,0}} = \frac{\tau}{c_{i,0}} \quad (35)$$

gilt, sind die Gleichungen 29 und 34 direkt vergleichbar. Es folgt, dass im CSTR viel mehr Volumen benötigt wird, um denselben Umsatz zu erreichen. Bei *high value added products* (und schnellen Reaktionen 0. Ordnung) werden aufgrund der höheren Flexibilität der Reaktoren dennoch gern Rührkessel verwendet. Auf diese Weise kann beispielsweise in pharmazeutischen Industrie jeden Tag ein anderes Produkt hergestellt werden ohne dass dafür immer ein neuer Reaktor gebaut werden muss.

Im PFR macht es einen Unterschied, wie hoch die Eingangskonzentration ist, da diese die Anfangsgeschwindigkeit und damit auch die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Im CSTR hat die Eingangskonzentration dagegen keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion, da sich die Eingangskonzentration sofort im ganzen Reaktor verteilt.

Kontinuierliche Rührkessel liefern einen niedrigeren Umsatz oder benötigen längere Reaktionszeiten, sind jedoch leichter anzupassen – bei Strömungsreaktoren muss beispielsweise der Rohrdurchmesser der Reaktion angemessen sein. Die Temperaturkontrolle fällt im Rührkessel leichter. Ist die Reaktionsdauer τ sehr hoch (Raumzeit sehr klein), hat der Strömungsrohrreaktor kaum einen Vorteil, da es zu starker Rückvermischung kommt, sodass auch bei solchen Reaktionen Rührkessel verwendet werden.

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 27.11.2013

1.3.4 Reale Reaktoren

Reale Bedingungen

Aus idealen Reaktoren werden reale Reaktoren, wenn

- keine ideale Durchmischung mehr vorliegt (Durchmischungstotzonen in Rührkesseln).
- es zu Kurzschlussströmung kommt (im Rührkessel).
- sich Strömungsprofile ausbilden (Ausbildung von Gradienten der Strömungsgeschwindigkeit im Strömungsrohr aufgrund der Rohrgeometrie).
- sich Kanäle ausbilden (Strömungsrohrreaktoren mit Festbett).

Ein Maß für die Beschreibung eines realen Strömungsrohrreaktors ist die Anzahl an Rührkesseln, die man bräuchte, um das Strömungsrohr quantitativ zu beschreiben. Ein Maß für die Beschreibung eines realen Rührkessels ist die Rückvermischung, die ein Strömungsrohr aufweisen müsste, um den Rührkessel quantitativ zu beschreiben.

Verweilzeitverhalten idealer und realer Reaktoren

Ein anderes Maß ist die Verweilzeit. In einem idealen Strömungsrohrreaktor haben alle Teilchen dieselbe Verweilzeit. Für einen realen Strömungsrohrreaktor ermöglicht die Verweilzeitkurve eine quantitative Beschreibung des Reaktors.

Die Verweilzeitverteilung $E(t)$ ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte und gibt den Anteil der Teilchen an, die den Reaktor zwischen t und $t + dt$ verlassen, wenn sie zu einem Zeitpunkt t_0 hineingekommen sind. Wir wissen, dass die Normierungsbedingung

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (36)$$

gelten muss.

Im Falle eines diskontinuierlichen Reaktors werden alle Teilchen bei t_R entnommen.

Im kontinuierlichen Rührkessel gilt für die Verweilzeit die Raumzeitgleichung

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (37)$$

und die Stoffbilanz der hinten hinauskommenen betrachteten Teilchen

$$V_R \cdot \frac{dc(t)}{dt} = -\dot{V} \cdot c(t) \quad (38)$$

Dabei ist

$$c(t) = E(t) \cdot n_0 \quad (39)$$

Separation der Variablen liefert die integrierbare Gleichung

$$\frac{dc(t)}{c(t)} = -\frac{\dot{V}}{V_R} dt \quad (40)$$

$$\int_{c_0}^c \frac{dc(t)}{c(t)} = -\frac{\dot{V}}{V_R} \int_0^t dt \quad (41)$$

$$\ln c \Big|_{c_0}^c = -\frac{\dot{V}}{V_R} \cdot t \quad (42)$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -\frac{t}{\tau} \quad (43)$$

$$c(t) = c_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (44)$$

Damit ist

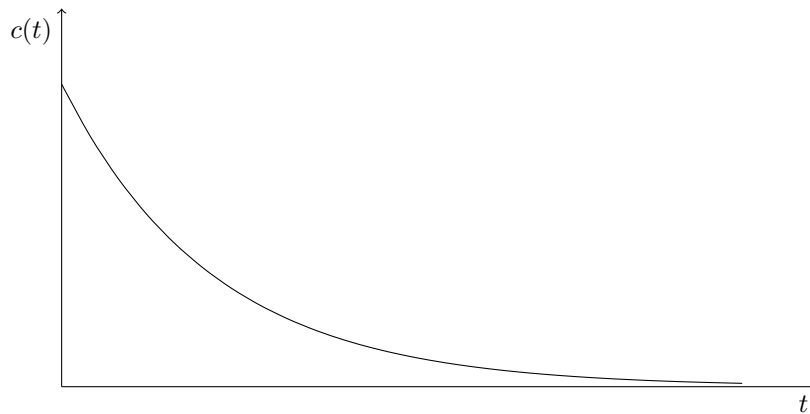
$$E(t) \propto e^{-t/\tau} \quad (45)$$

Durch Normierung

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1$$

ergibt sich

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \cdot e^{-t/\tau} \quad (46)$$



Im PFR gilt (wenn \bar{t} die mittlere Verweilzeit ist):

$$E(t) = \delta(t - \bar{t}) = \begin{cases} \infty & \text{für } t = \bar{t} \\ 0 & \text{für } t \neq \bar{t} \end{cases} \quad (47)$$

mit der DIRACSchen Deltafunktion δ , die die Normierungsbedingung

$$\int_0^{\infty} \delta(t - \bar{t}) dt = 1 \quad (48)$$

erfüllt.

Prof. Dr. Roger Gläser
 „Grundlagen der Technischen Chemie“
 Vorlesung 28.11.2013

Eine weitere wichtige Größe ist die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$, die angibt, wie hoch die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen, das zu $t = 0$ in den Reaktor gelangt ist, ist, sich zu einem bestimmten Zeitpunkt t außerhalb des Reaktors zu befinden. Es gilt

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt \quad (49)$$

Im CSTR bedeutet dies

$$F(t) = 1 - e^{-t/\tau} \quad (50)$$

und im PFR

$$F(t) = \Theta(t - \bar{t}) = \begin{cases} 1 & \text{für } t \geq \bar{t} \\ 0 & \text{für } t < \bar{t} \end{cases} \quad (51)$$

mit der HEAVISIDE-Funktion Θ .

Die mittlere Verweilzeit \bar{t} ist übrigens die nach der Verweilzeitverteilungsfunktion gewichtete Zeit:

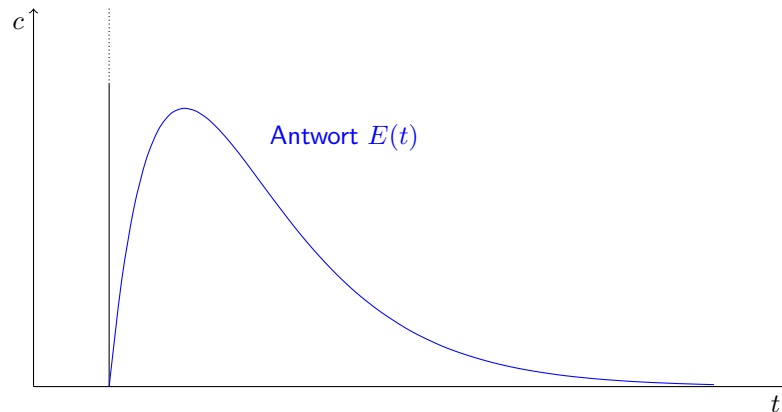
$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt \quad (52)$$

$$= \int_0^{\infty} t dF(t) \quad (53)$$

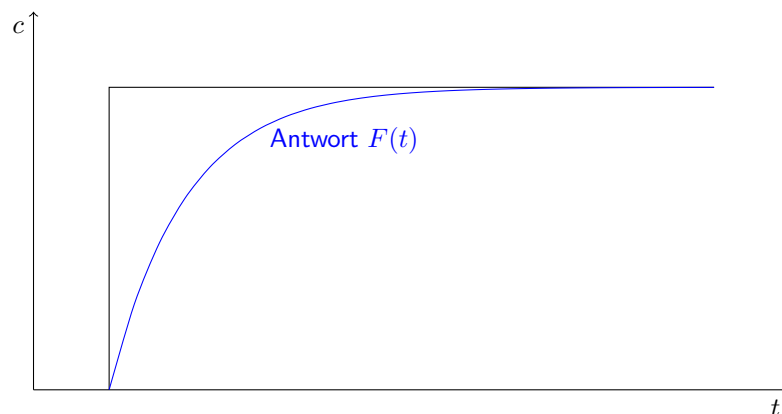
Eine Darstellung findet sich auf Folie RT12.

Experimentelle Bestimmung

Experimentell wird ein Stoß (Impuls) von inerten detektierbaren Tracer-Teilchen (farbige Moleküle, leitfähige Ionen, radioaktive Isotope) in den Reaktor eingebracht. Durch Messung der Tracer-Teilchen-Konzentration lässt sich die Verweilzeitverteilung bestimmen:



Wird ab einer bestimmten Zeit t ein ab dann konstanter Strom von Tracer-Teilchen in den Reaktor eingebracht, so kann experimentell die Verweilzeitsummenfunktion bestimmt werden.



Modellierung der Verweilzeit

- **Dispersionsmodell** (ausgehend vom PFR)

Ausgehend vom idealen Strömungsrohr kann beim realen Strömungsrohr eine rückwärtsgerichtete Strömung (axiale Rückvermischung) mit einer Stoffstromdichte j zugelassen werden. Quantitativ beschrieben wird die Rückvermischung als Diffusion, es handelt sich jedoch dabei nicht zwangsläufig um einen Diffusionsvorgang. Der Koeffizient ist deshalb auch kein Diffusionskoeffizient, sondern der axiale Rückvermischungskoeffizient D_{ax}

$$j = -D_{ax} \cdot \frac{dc}{dz} \quad (54)$$

Um die Rückvermischung unabhängig von der Größe des Reaktors beschreiben zu können, wird die BODENSTEIN-Zahl Bo eingeführt:

$$Bo = \frac{u_z \cdot L}{D_{ax}} \quad (55)$$

mit der Strömungsgeschwindigkeit u_z in z -Richtung und der Länge L des Rohres.²

Geht $Bo \rightarrow \infty$, so geht der Diffusionskoeffizient gegen 0 (PFR). Geht $Bo \rightarrow 0$, so geht der Diffusionskoeffizient gegen ∞ (CSTR).

Auf RT13 ist das Dispersionsmodell der Verweilzeitverteilung mit dem Parameter der BODENSTEIN-Zahl aufgetragen. Dabei ist θ die Verweilzeit in der Einheit der mittleren Verweilzeit \bar{t} :

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}}$$

Das Modell ist umso aussagekräftiger, je größer die BODENSTEIN-Zahl ist. Bei $Bo < 10$ wird die Näherung des Dispersionsmodells eine schlechte Näherung.

- **Kaskadenmodell** (Zellenmodell, ausgehend vom CSTR)

Der Modellparameter im Kaskadenmodell ist die Anzahl N der Kessel.

Bei $N = 1$ haben wir den idealen kontinuierlich betriebenen Rührkessel (CSTR), für $N \rightarrow \infty$ erhalten wir den idealen Strömungsrohrreaktor (PFR). Im Bereich $N > 20$ beschreibt das Modell den Reaktor nicht mehr sehr gut.

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 04.12.2013

Umsatz bei gegebener Verweilzeitverteilung

Um den Umsatz in realen Reaktoren zu beschreiben, betrachten wir eine irreversible volumenkonzante Reaktion 1. Ordnung mit gegebener Verweilzeitverteilung $E(t)$. Für die Reaktion erster Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit R_i der Komponente i

$$\begin{aligned} R_i &= \frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_i}{dt} \\ &= -k \cdot c_i \end{aligned} \quad (56)$$

Unter der Annahme, dass sich die Konzentration c_i der Komponente i nur durch Reaktion ändert, ergibt sich

$$c_i(t) = c_{i,0} \cdot e^{-k \cdot t} \quad (57)$$

Um den Umsatz zu berechnen, wird die mittlere Konzentration benötigt, die sich nach

$$\begin{aligned} \bar{c}_i &= \int_0^t c_i(t) \cdot E(t) dt \\ &= c_{i,0} \cdot \int_0^t e^{-k \cdot t} \cdot E(t) dt \end{aligned} \quad (58)$$

berechnet. Der Umsatz ist damit

$$\begin{aligned} \bar{X}_i &= \frac{c_{i,0} - \bar{c}_i}{c_{i,0}} \\ &= 1 - \frac{\bar{c}_i}{c_{i,0}} \end{aligned}$$

Mit der Gleichung 58 folgt daraus

$$X_i = 1 - \int_0^t e^{-k \cdot t} \cdot E(t) dt \quad (59)$$

²Damit kann man sich auch leicht merken, dass der Diffusionskoeffizient die Einheit $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ hat.

1.4 Kinetik chemischer Reaktionen

Die Kinetik beschreibt die zeitliche Änderung der Stoffmengen (nicht der Konzentration, denn „ein technischer Chemiker kann nichts anderes als Teilchen zählen. Aber das kann er so gut, dass er die anderen überflügelt.“) aufgrund von chemischen Reaktionen und die Gründe, die zu dieser Stoffmengenänderung führen. Im Wesentlichen ist die Kinetik die makroskopisch beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit

$$R_i = \frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \frac{dc_i}{dt} \quad (60)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann auch auf die Katalysatormasse m_{kat} oder die Oberfläche A_{kat} des Katalysators bezogen werden:

$$R'_i = \frac{1}{m_{kat}} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (61)$$

$$R''_i = \frac{1}{A_{kat}} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (62)$$

Kinetik wird in der technischen Chemie unterteilt in die intrinsische Kinetik (Mikrokinetik), die vom Reaktionsweg (Elementarreaktionen) abhängig ist, und die Makrokinetik, die *zusätzlich* durch Stoff- und Wärmetransport bestimmt (überlagert) wird.

Übergangszustand und Zwischenprodukt

Der Übergangszustand ist der Zustand höchster Energie zwischen zwei Spezies, die über eine chemische Reaktion verbunden sind. Er ist dadurch ausgezeichnet, dass er vollständig labil ist und sich somit nicht isolieren lässt. Im Gegensatz dazu sind Intermediate (Zwischenprodukte) metastabile Zustände, die sich theoretisch isolieren lassen – es handelt sich um lokale Energieminima auf der Potentialhyperfläche (siehe auch Kinetikvorlesung, 2. Semester).

In der Regel wird die Reaktionsgeschwindigkeit als Potenzfunktion der Konzentration der Edukte beschrieben

$$R_i = k \cdot c_i^n, \quad (63)$$

mit der Reaktionsordnung n , wobei näherungsweise die ARRHENIUS-Gleichung

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (64)$$

gilt. Theoretisch könnte man auch andere Funktionen verwenden und die Verwendung von Potenzfunktionen ist (solange es sich nicht um Elementarreaktionen handelt) reine mathematische Willkür. Die Bezeichnung von n als Reaktionsordnung ist ebenfalls willkürlich – insbesondere wenn die Makrokinetik noch eine Rolle spielt. Allgemein gilt

$$R_i = f(c_i) \quad (65)$$

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 05.12.2013

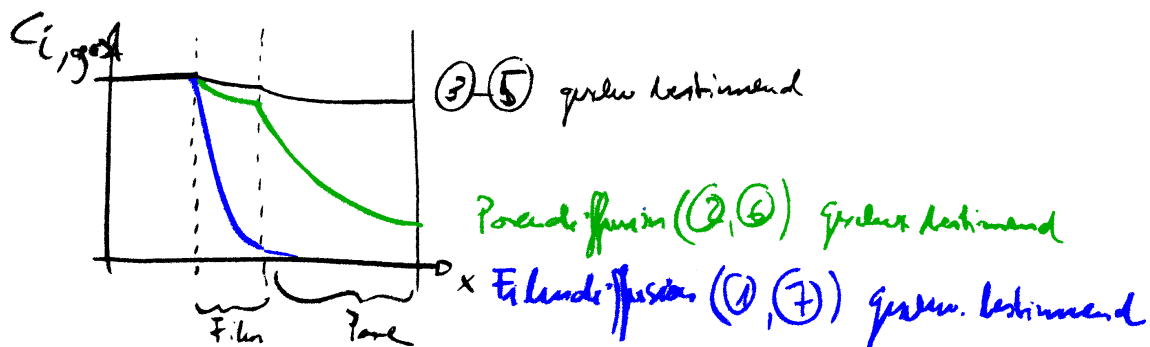
Der Exponent n wird als Ordnung bezeichnet. Sie ist ganzzahlig für Elementarreaktionen, für allgemeine Mikrokinetik-kontrollierte Reaktionen kann sie auch gebrochen-rational sein. Wird eine Reaktion nicht durch die Mikrokinetik definiert, kann die Ordnung n beliebige Werte annehmen. n hat dann auch nicht mehr die Bedeutung der Anzahl der am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt teilnehmenden Reaktandenteilchen.

1.4.1 Mikrokinetik heterogen katalysierter Reaktionen (Hougen-Watson-Kinetik)

Wir betrachten eine heterogen katalysierte Reaktion (RT15). Dort reagieren Reaktanden an einer Katalysatoroberfläche. Vorher müssen diese zu den Poren des Katalysators diffundieren (Filmdiffusion), in die Poren hineindiffundieren (Porendiffusion) und adsorbiert werden. Erst dann können sie chemisch reagieren. Bevor ein Produktteilchen nun im Volumen detektiert werden kann, muss es wieder desorbieren, wieder durch die Poren diffundieren und durch den Film in das Volumen diffundieren. Im Rahmen der Vorlesung werden wir Adsorption, Reaktion und Desorption zu einem Schritt zusammenfassen. Alle anderen Schritte werden wir als Stofftransportvorgänge betrachten. Die Gesamtumsetzungsgeschwindigkeit wird durch den langsamsten Teilschritt begrenzt. Auch der schnellste Schritt läuft im stationären Zustand (!) mit dieser niedrigsten Geschwindigkeit ab, denn „im Stau fährt auch Ihr schnelles Auto langsam“.

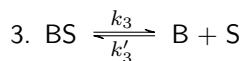
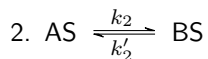
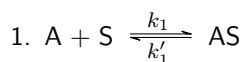
Im Volumen (*bulk*) ist die Konzentration konstant. In der Grenzschicht zwischen Volumen und äußerer Katalysatoroberfläche sinkt die Konzentration näherungsweise linear ab. Da Diffusion in die und aus den Katalysatorporen einen Konzentrationsgradienten erfordert, kann die Konzentration innerhalb des Katalysators nicht homogen sein (RT16). Damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit an jedem Punkt der Pore verschieden.

Limitiert die Reaktion, während die Diffusion schnell abläuft, so ist der Konzentrationsgradient in die Pore hinein relativ klein. Ist die Reaktion dagegen schnell, bilden sich große Konzentrationsgradienten aus:



Reaktion geschwindigkeitsbestimmend

Es reagiere das Edukt A zu dem Produkt B. Dann laufen die Schritte



ab. Es sei der zweite Schritt geschwindigkeitsbestimmend. Dann gilt

$$R'_A = k_2 \cdot \hat{c}_A - k'_2 \cdot \hat{c}_B$$

mit der Oberflächenkonzentration \hat{c}_i der Komponente i bezogen auf die Katalysatoroberfläche (Einheit: mol g⁻¹). Wir führen außerdem den Bedeckungsgrad θ_i ein. Dieser ist der Anteil der besetzten Zentren an der Gesamtzahl der Zentren. Weiterhin ist die Oberflächendichte an Zentren L die Stoffmenge an Zentren pro Katalysatoroberfläche. Damit ist die Oberflächenkonzentration als

$$\hat{c}_i = \theta_i \cdot L_i \quad (66)$$

Für beide Komponenten sei der Bedeckungsgrad θ_i durch das Adsorptionsgleichgewicht aus Adsorptionsgeschwindigkeit und Desorptionsgeschwindigkeit

$$r_{ads} = k_i \cdot p_i \cdot (1 - \theta_i) \quad (67)$$

$$r_{des} = k'_i \cdot \theta_i \quad (68)$$

gegeben. Im Gleichgewicht sind die beiden Geschwindigkeiten gleich, sodass

$$K_{i,ad} = \frac{k_i}{k'_i} = \frac{\theta_i}{(1 - \theta_i) \cdot p_i} \quad (69)$$

Damit ist der Bedeckungsgrad nach

$$\begin{aligned} \theta_i &= \frac{K_{i,ad} \cdot p_i}{1 + K_{i,ad} \cdot p_i} \\ &= \frac{k_i \cdot p_i}{k'_i + k_i \cdot p_i} \end{aligned} \quad (70)$$

von der Konzentration (Partialdruck p_i) der Komponente i in der Gasphase abhängig, wenn nur diese Komponente adsorbiert wird. Dieser Zusammenhang $\theta_i(p_i)$ wird als LANGMUIR-Adsorptionsisotherme bezeichnet. Allgemein (wenn mehrere Spezies adsorbieren) gilt

$$\theta_i = \frac{K_{i,ad} \cdot p_i}{1 + \sum_j K_{j,ad} \cdot p_j}, \quad (71)$$

wobei j für alle adsorbierenden Komponenten steht. Damit folgt

$$\begin{aligned} R'_A &= k_2 \cdot \theta_A \cdot L - k'_2 \cdot \theta_B \cdot L \\ &= \frac{k_2 \cdot K_{A,ad} \cdot p_A - k'_2 \cdot K_{B,ad} \cdot p_B}{1 + K_{A,ad} \cdot p_A + K_{B,ad} \cdot p_B} \cdot L \end{aligned} \quad (72)$$

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 11.12.2013

Die Spezies A (B) wird als Absorptiv, die Spezies AS (BS) als Adsorbat bezeichnet.

Im Gleichgewicht gilt

$$k_2 \cdot K_A \cdot p_{A,eq} \cdot L = k'_2 \cdot K_B \cdot p_{B,eq} \cdot L \quad (73)$$

Außerdem verwenden wir die Gleichgewichtskonstante

$$K_p = \frac{p_{B,eq}}{p_{A,eq}} \quad (74)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{k_2 \cdot K_A}{k'_2 \cdot K_B} \\ k'_2 \cdot K_B &= \frac{k_2 \cdot K_A}{K_p} \end{aligned} \quad (75)$$

Aus 72 folgt damit

$$\begin{aligned} R'_A &= \frac{k_2 \cdot K_{A,ad} \cdot p_A - \frac{k_2 \cdot K_A}{K_p} \cdot p_B}{1 + K_{A,ad} \cdot p_A + K_{B,ad} \cdot p_B} \\ &= \frac{k_2 \cdot K_A \cdot (p_A - p_B/K_p)}{1 + K_{A,ad} \cdot p_A + K_{B,ad} \cdot p_B} \cdot L \end{aligned} \quad (76)$$

Der Term $(p_A - p_B/K_B)$ gibt an, wie weit die Reaktion gegenwärtig vom Gleichgewicht entfernt ist und wird als Potentialterm (thermodynamischer Term) bezeichnet. Der Term $1 + K_{A,ad} \cdot p_A + K_{B,ad} \cdot p_B$ bestimmt, wie viele Zentren blockiert sind und somit nicht für die Reaktion zur Verfügung stehen – er wird als Hemmterm (Adsorptionsterm) bezeichnet. Der Term $k_2 \cdot K_A$ bestimmt die eigentliche Kinetik – er wird als kinetischer Term bezeichnet.

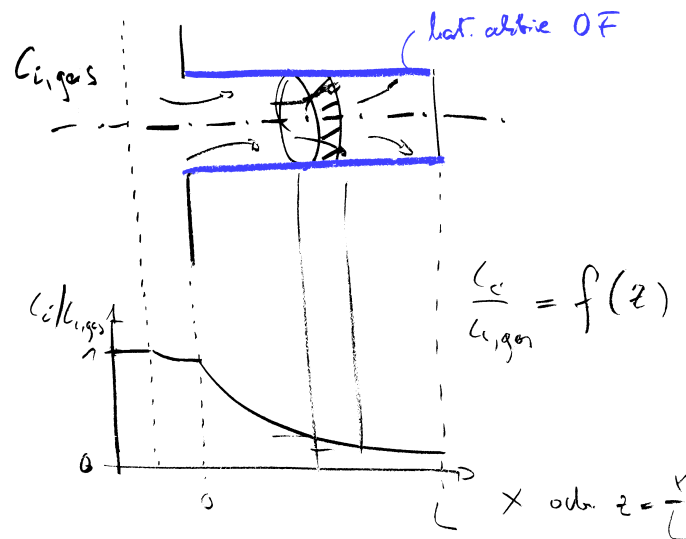
Allgemein gilt

$$R'_A = \frac{(\text{kinetischer Term}) \cdot (\text{Potentialterm})}{(\text{Hemmterm})^n} \quad (77)$$

(siehe auch RT17). Dies trifft auch auf andere Reaktionen zu (RT18).

Diffusion geschwindigkeitsbestimmend

Wir suchen einen Ausdruck, der angibt, wie wichtig die Diffusion für die Reaktion ist. Dafür verwenden wir das Modell einer zylinderförmigen Sackpore, die aktive Zentren nur auf der inneren Mantelfläche des Zylinders aufweist:



Prof. Dr. Roger Gläser
 „Grundlagen der Technischen Chemie“
 Vorlesung 18.12.2013

1.4.2 Makrokinetik heterogen katalysierter Reaktionen

Porendiffusion

Konkret wollen wir die Porendiffusion als geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt betrachten. Wir betrachten dazu eine Sackpore mit dem Radius r und der Länge L . Im Volumen sei die Konzentration der Komponente $c_{i,gas}$, am Eingang der Pore sei die Oberflächenkonzentration $c_{i,OF}$ und in der Pore sei die Konzentration $c_i(x)$. Die Ortskoordinate x in der Pore kann auch als dimensionslose Porenkoordinate $z = x/L$ beschrieben werden.

Es ist nun die Funktion gesucht, die die Konzentration in der Pore beschreibt. Um dies unabhängig von der

Konzentration und der Porenlänge tun zu können, wird diese als

$$\frac{c_i}{c_{i,gas}} = f\left(\frac{x}{L}\right) \quad (78)$$

beschrieben.

Wir verwenden die allgemeine Stoffbilanz nach Gleichung 16 und nutzen die Randbedingung, dass bei $z = 1$ die Pore endet. Damit muss

$$\frac{dc_i}{dz}(1) = 0 \quad (79)$$

gelten. Sonst würde i durch das Ende der Pore diffundieren, die Pore also bei $z = 1$ gar nicht enden.

Weiterhin verwenden wir den Diffusionskoeffizienten D_i und die Geschwindigkeitskonstante k_V (bezogen auf das Volumen).

Als Lösung des Problems ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{c_i}{c_{i,gas}} &= \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{k_V}{D_i}} \cdot (L - x)\right)}{\cosh\left(\sqrt{\frac{k_V}{D_i}} \cdot L\right)} \\ &= \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{k_V}{D_i}} \cdot (1 - z) \cdot L\right)}{\cosh\left(\sqrt{\frac{k_V}{D_i}} \cdot L\right)} \\ &= \frac{\cosh\left(\Phi \cdot (1 - z)\right)}{\cosh \Phi} \end{aligned} \quad (80)$$

mit dem THIELE-Modul

$$\Phi = \sqrt{\frac{k_V}{D_i}} \cdot L$$

Je größer Φ , desto wichtiger ist die Diffusion im Vergleich zur eigentlichen Reaktion, die Reaktion unterliegt der Porendiffusionshemmung (PDH, etwa ab $\Phi > 1$). Ist Φ klein, so ist die Reaktion durch die Mikrokinetik bestimmt. Ein Diagramm findet sich auf RT20.

Das THIELE-Modul lässt sich jedoch nur für eine irreversible Reaktion 1. Ordnung so einfach zu berechnen.

Eine Größe, um die Materialeffizienz zu beschreiben, ist der Porennutzungsgrad η . Er ist definiert als Quotient der mittlere Reaktionsgeschwindigkeit mit Porendiffusionshemmung und der theoretischen Reaktionsgeschwindigkeit ohne Porendiffusionshemmung

$$\eta = \frac{\bar{R}_i}{R_i(c_{i,gas})} \quad (81)$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} \bar{R}_i &= k \cdot \bar{c}_i \\ &= k \cdot \int_0^1 c_i(z) dz \\ &= k \cdot \int_0^1 c_{i,gas} \cdot \frac{c_i(z, \Phi)}{c_{i,gas}} dz \\ &= k \cdot c_{i,gas} \cdot \frac{1}{\cosh \Phi} \cdot \int_0^1 \cosh\left(\Phi \cdot (1 - z)\right) dz \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= k \cdot c_{i,gas} \cdot \frac{1}{\cosh \Phi} \cdot \frac{1}{\Phi} \cdot \sinh \Phi \\
&= k \cdot c_{i,gas} \cdot \frac{\tanh \Phi}{\Phi}
\end{aligned}$$

Außerdem ist

$$R_i(c_{i,gas}) = k \cdot c_{i,gas}$$

Damit ergibt sich für den Porennutzungsgrad

$$\begin{aligned}
\eta &= \frac{k \cdot c_{i,gas} \cdot \frac{\tanh \Phi}{\Phi}}{k \cdot c_{i,gas}} \\
&= \frac{\tanh \Phi}{\Phi}
\end{aligned} \tag{82}$$

Das THIELE-Modul kann leicht abgeschätzt werden, indem als Porenlänge der Partikeldurchmesser verwendet wird. Ab etwa $\Phi > 1$ wird es kritisch mit dem Porennutzungsgrad (siehe RT21).

Im Seminar haben wir außerdem das PRATER-WEISZ-Kriterium Ψ

$$\Psi = \eta \cdot \Phi^2$$

kennengelernt. Ist dieses kleiner als eins, so ist die Reaktion in der Regel nicht porediffusionsgehemmt.

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 19.12.2013

Filmdiffusion

Fließt ein Medium an einem unbeweglichen Katalysatorpartikel vorbei, so bildet sich eine Strömungsgrenzschicht aus, innerhalb der die Geschwindigkeit des Mediums auf null absinkt. Stofftransport zur Pore kann deshalb nicht durch Konvektion, sondern nur durch Diffusion stattfinden, sodass die Filmdiffusion geschwindigkeitslimitierend sein kann. Es ist sinnvoll, die Reaktionsgeschwindigkeit auf die äußere Oberfläche des Katalysators zu beziehen:

$$R_i'' = \frac{1}{A_{ex}} \cdot \frac{dn_i}{dt} \tag{83}$$

Es lässt sich erkennen, dass diese die Einheit einer Stoffstromdichte j hat. Die Stoffstromdichte lässt sich aufgrund der Eindimensionalität des Problems als

$$j = -D_i \cdot \text{grad } c \tag{84}$$

beschreiben. Leider sind Diffusionskoeffizient und Filmdicke (und damit auch der lokale Konzentrationsgradient) nicht bekannt. Sie werden deshalb als

$$j = \beta \cdot (c_{i,gas} - c_{i,OF}) \tag{85}$$

mit dem Stoffübergangskoeffizienten β zusammengefasst. Der Stoffübergangskoeffizient steckt in der SHERWOOD-Zahl Sh

$$Sh = \frac{\beta \cdot d}{D_i} \tag{86}$$

mit der charakteristischen Länge d (Partikeldurchmesser des Katalysators). Die SHERWOOD-Zahl wird aus der Kriteriengleichung

$$Sh = a_1 \cdot Re^{a_2} \cdot Sc^{a_3} \quad (87)$$

mit der REYNOLDS-Zahl Re und der SCHMIDT-Zahl Sc berechnet. Für ein Festbett und bei $Re > 10$ gilt etwa

$$Sh = \frac{0,458}{\varepsilon} \cdot Re^{-0,407} \cdot Sc^{-2/3}$$

Dabei ist ε das Zwischenkornvolumen, eine für das Festbett charakteristische Größe.

Die REYNOLDS-Zahl

$$Re = \frac{u \cdot d}{\nu} \quad (88)$$

charakterisiert den Strömungszustand und setzt sich aus der Strömungsgeschwindigkeit u , der charakteristischen Länge d und der kinematischen Viskosität ν zusammen. Die SCHMIDT-Zahl bezeichnet das Verhältnis von kinematischer Viskosität (Widerstand durch innere Reibung) und Diffusionskoeffizient (Diffusionskoeffizient):

$$Sc = \frac{\nu}{D_i} \quad (89)$$

Insgesamt ergibt sich der Zusammenhang zwischen Konzentration an der Oberfläche und Konzentration in der Gasphase als

$$\frac{c_{i,OF}}{c_{i,gas}} = 1 - \frac{\frac{dn_i}{dt} \cdot \frac{1}{\beta \cdot A_{ex}}}{c_{i,gas}} \quad (90)$$

Um experimentell zu bestimmen, ob die Filmdiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, kann die Strömungsgeschwindigkeit variiert werden, während die Katalysatormasse proportional zur Strömungsgeschwindigkeit erhöht wird. Je höher die Strömungsgeschwindigkeit desto kleiner ist die Filmdicke. Ist die Reaktion filmdiffusionsgehemmt, so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Strömungsgeschwindigkeit.

Um die Reaktionsgeschwindigkeit zu variieren, kann die Temperatur variiert werden. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist mit $D_i \propto T^{3/2}$ (siehe physikalische Chemie: Kinetische Gastheorie) viel weniger von der Temperatur abhängig als die Reaktionsgeschwindigkeit, sodass die Diffusionsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 K, die zu einer Vervielfachung der Reaktionsgeschwindigkeit führt, als näherungsweise konstant angesehen werden kann.

In RT22 ist zu sehen: Bei niedrigen Temperaturen ist die Reaktion langsam und damit die Diffusion bei vielen Reaktionen nicht geschwindigkeitsbestimmend. Mit steigender Temperatur wird dann zunächst die Porendiffusion und dann die Filmdiffusion geschwindigkeitsbestimmend. Bei sehr hoher Temperatur findet sich schließlich ein alternativer Reaktionsmechanismus mit hoher Aktivierungsenergie, der ohne Katalysator auskommt (thermische Reaktion) und bei diesen Temperaturen schneller ist.

1.4.3 Experimentelle Bestimmung der Kinetik

Katalysatoren können desaktivieren (Austragung oder Vergiftung der aktiven Zentren, Sinterierung, mechanische Erosion) – wird im Rührkessel gemessen, kann auch die Desaktivierung für eine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich sein. Im diskontinuierlichen Reaktor kann deshalb nicht allein die Reaktionsgeschwindigkeit am Katalysator gemessen werden.

Genauer lässt sich die Mikrokinetik einer Reaktion im Strömungsrohrreaktor bestimmen. Es werden deshalb auch als Laborreaktoren Strömungsrohre verwendet. Zwei Betriebsweise kommen infrage:

- Differentialreaktor: Der Umsatz wird möglichst klein (häufig unter 1 %, fast immer bei weniger als 10 %) gewählt, sodass die Bedingungen im gesamten Reaktor während der Reaktion kaum verändert werden. Durch die annähernde Homogenität ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr vom Umsatz abhängig. Eine Herausforderung ist, die kleinen Produktmengen sicher bestimmen zu können.
- Integralreaktor: Umsätze können beliebig groß sein. Die Mathematik zur Auswertung der Kinetik ist hierbei in der Regel sehr kompliziert. Der Integralreaktor wird deshalb meist nur dann verwendet, wenn nur der Zusammenhang zwischen Umsatz und Konzentration bestimmt werden soll. Dies spielt vor allem in der Prozessentwicklung eine Rolle.
- Differentialkreislaufreaktor (beispielsweise Jet-Loop-Reaktor): Gradientenfreies Katalysatorbett, praktisch kein Umsatz, aber Rückführung des Austragsstromes.

Im PFR mit Katalysator gilt

$$\frac{m_{kat}}{\dot{n}_{i,0}} = \int_0^{X_i} \frac{dX_i}{-R_i}$$

Im Differentialreaktor ist der Umsatz klein, sodass

$$\begin{aligned} \frac{m_{kat}}{\dot{n}_{i,0}} &\approx \frac{X_i}{-R_i} \\ \frac{m_{kat}}{c_{i,0} \cdot \dot{V}_0} &\approx \frac{X_i}{-R_i} \end{aligned} \quad (91)$$

Die Bestimmung der Kinetik beschränkt sich hier nur noch auf die Messung von X_i in Abhängigkeit der Eingangskonzentration $c_{i,0}$ bei bekanntem Stoffmengenstrom \dot{V}_0 . Vorher muss der Differentialbereich bestimmt werden, innerhalb dessen die Näherung 91 gut ist. Dies ist relativ aufwendig.

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 08.01.2014

2 Mechanische und thermische Grundoperationen

2.1 Einführung

2.1.1 Einteilung der Grundoperationen

Mechanische und thermische Grundoperationen sind Vorbereitungen der Edukte und Nachbereitungen der Produkte. Sie sind einzelne Teilschritte, die isoliert betrachtet werden können und zu einem Verfahren zusammengefasst werden. Eine Übersicht findet sich auf Folie GO6. Ob eine Grundoperation als mechanisch oder als thermisch bezeichnet wird, hängt davon ab, ob sie Grundlagen aus der Mechanik oder aus der Thermodynamik nutzt. Thermische Grundoperationen müssen also nicht zwangsläufig mit einer Änderung der Temperatur einhergehen, sie müssen nur eine thermodynamische Grundlage aufweisen.

Neben thermischen und mechanischen Grundoperationen gibt es weitere Grundoperationen (beispielsweise elektrisch-magnetische). Eine genauere Einteilung berücksichtigt zudem die beteiligten Phasen.

2.1.2 Dimensionslose Kennzahlen und Kriteriengleichungen

Um ein Problem unabhängig von der Systemgröße (Beispiel: Größe einer Luftverflüssigungsanlage, einer Gebäudeheizung, ...) betrachten zu können, werden dimensionslose Kennzahlen verwendet. Genutzt wird hierbei die physikalische Ähnlichkeit auf verschiedenen Größenskalen. Dahinter steht die Ähnlichkeitstheorie, die die dimensionslosen Kennzahlen und die Kriteriengleichungen nutzt.

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 10.01.2014

Grunddimensionen

Eine physikalische Größe (beispielsweise Länge L) setzt sich zusammen aus einem Skalar $\{L\}$ und einer Einheit $[L] = 1 \text{ m}$, gegebenenfalls mit einem Einheitenpräfix. In Tabellen oder Diagrammen, in denen eine Einheit sehr oft vorkommt und sich nur der Skalar davor verändert, wird als Tabellenüberschrift oder Achsenbeschriftung bevorzugt „ $\frac{L}{\text{m}}$ “ gewählt. Auch zulässig (aber weniger mathematisch zwingend und deshalb nicht zu empfehlen) ist „ L in m “.

Wichtige Grunddimensionen sind die Zeit, die Länge, die Masse und die Temperatur.

Dimensionslose Kennzahlen

Dimensionslose Kennzahlen sind charakteristische Verhältnisse physikalischer Größen (siehe GO7/GO8).

Kriteriengleichung

Eine Kriteriengleichung verknüpft dimensionslose Kennzahlen:

$$c = \prod_i \pi_i^{n_i} = \pi_1^{n_1} \cdot \pi_2^{n_2} \cdot \dots$$

Theoreme

NEWTON-Theorem: Einander gleichende Vorgänge haben einander gleichende Sätze dimensionsloser Kennzahlen.

GUCKMANN-KIRPITSCHEW-Theorem: Einander gleichende Vorgänge haben gleiche Werte dimensionsloser Kennzahlen.

II- oder BUCKINGHAM-Theorem: Eine dimensionsrichtige Beziehung lässt sich als Beziehung eines vollständigen Satzes dimensionsloser Kennzahlen darstellen. Die Anzahl der linear unabhängigen Kennzahlen ist gleich der Anzahl der physikalischen Messgrößen abzüglich der enthaltenen Grunddimensionen:

$$N(\text{linear unabhängige Kennzahlen}) = N(\text{physikalische Messgrößen}) - N(\text{Grunddimensionen})$$

Beispielsweise gilt die Gleichung

$$Nu = 0,664 \cdot Re^{0,5} \cdot Pr^{0,33}$$

für die Gasströmung entlang einer Wand, solange $Re < 5 \cdot 10^5$ und $Pr = 0,6 \dots 500$.

2.2 Thermische Trennverfahren

2.2.1 Phasengleichgewichte

Wir betrachten ein ideales Flüssigkeitsgemisch mit der leichter flüchtigen Komponente A und der weniger flüchtigen Komponente B. Im idealen Gemisch sind die Wechselwirkungen von A mit A gleich stark wie von B mit B und gleich stark der von A mit B. Die darüber stehende Gasphase soll ebenfalls als ideal beschrieben werden, sodass es in der Gasphase keine Wechselwirkungen gibt.

Es gilt für den Gesamtdruck das DALTONSche Dampfdruckgesetz

$$p = \sum_i p_i \quad (92)$$

und für den Partialdruck einer Komponente das RAOULTSche Gesetz

$$p_i = x_i \cdot p_i^s \quad (93)$$

mit dem Stoffmengenanteil x_i in der Flüssigphase und dem Sättigungsdampfdruck p_i^s

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_k n_k}$$

der Komponente in der Flüssigphase und dem Sättigungsdampfdruck der reinen Komponente. Alternativ lässt sich schreiben:

$$x_i = \frac{p_i}{p_i^s}$$

Eine wichtige Maßzahl ist die Flüchtigkeit α

$$\alpha_i = \frac{p_i}{x_i} \quad (94)$$

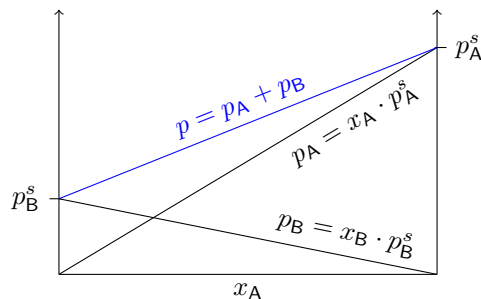
und ist im Idealfall gleich dem Sättigungsdampfdruck der reinen Komponente.

Die relative Flüchtigkeit ist

$$\alpha = \frac{\alpha_A}{\alpha_B} \quad (95)$$

Im Idealfall gilt

$$\alpha = \frac{p_A^s}{p_B^s}$$



Außerdem gilt die GIBBSsche Phasenregel, die einen Zusammenhang zwischen der Anzahl F der thermodynamischen Freiheitsgrade, der Anzahl der chemisch unabhängigen Komponenten K und der Anzahl der Phasen P angibt:

$$F = K - P + 2$$

(Beschreibung von Gleichgewichts-, Aktivitätskoeffizienten-, Dampfdruck- und Siedediagrammen; GO10/GO11)

Um ein Verständnis für die Nicht-Idealität einer binären Flüssigkeitsmischung zu erhalten, ist besonders gut das Dampfdruckdiagramm geeignet. Ist die Anziehung zwischen den Komponenten stärker, so gibt es eine Abweichung vom RAOULTSchen Gesetz zu niedrigeren Dampfdrücken; ist sie schwächer, so ist die Abweichung zu höheren Dampfdrücken.

Die angewandte Thermodynamik hat als eine wichtige Aufgabe die Beobachtung realer Mischungen und die Suche nach einem Ansatz für das molekulare Verständnis. Hierfür werden Modelle zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erarbeitet.

2.2.2 Destillation und Rektifikation

In einem Rundkolben (ähnlich GO13) liege bei einer Temperatur T_1 eine binäre Flüssigmischung mit dem Stoffmengenanteil x_1 der flüchtigeren Komponente in der Flüssigphase. Darüber befindet sich (im Gleichgewicht) die Gasphase mit dem Stoffmengenanteil y_1 . In einem aufgesetzten Kühler wird bei einer Temperatur T_2 ($T_2 < T_1$) die Gasphase verflüssigt. Die sich bildende Flüssigphase hat den Stoffmengenanteil x_2 der flüchtigeren Komponente und damit die gleiche Zusammensetzung wie die Gasphase ($x_2 = y_1$).

Die Destillation ist ein thermisches Trennverfahren, bei dem das Gleichgewicht zwischen Flüssig- und Gasphase einmal eingestellt wird und dann die Gasphase verflüssigt wird. Wird die Destillation mehrfach hintereinandergeschaltet, so wird der Prozess als Rektifikation bezeichnet.

Eine Rektifikationskolonne (GO12) besteht aus mehreren Böden. Auf jedem Boden stellt sich das Flüssig-Gas-Gleichgewicht einmal ein. In die Kolonne hinein geht ein Zulauf (*feed*, \dot{F}). Im Kolonnenkopf ist die flüchtigere Komponente angereichert. Der Brüden (die gesättigte Gasphase) wird im Wärmetauscher kondensiert. Ein Teil der kondensierten Phase wird als Destillat (\dot{D}) entnommen, ein anderer Teil als Rücklauf (\dot{L}_R) in den obersten Boden zurückgeführt. Der gesamte Teil der Kolonne oberhalb des Zulaufbodens, in dem die Anreicherung stattfindet, wird als Verstärkungsteil bezeichnet. Im Kolonnensumpf (Blase) ist die flüchtigere Komponente abgereichert. Ein Teil der flüssigen Sumpfkomponekte wird als Sumpfprodukt (\dot{B}) entnommen, ein anderer Teil verdampft und wieder in den untersten Boden zurückgeführt. Alle Böden unterhalb der Zulaufs gehören zum Abtriebsteil.

Für jeden Boden muss betrachtet werden, welcher Massenstrom an Gas- und an Flüssigphase aus dem jeweiligen Boden hinaus- beziehungsweise hineingehen. Dies ist konzeptionell einfach, aber mit einem relativ hohen Rechenaufwand verbunden (Computer).

Diskontinuierliche Zweistoff-Rektifikation

In GO13 ist die Rektifikation für vollständigen Rücklauf beschrieben. Diese ist jedoch in der Praxis kaum relevant.

Für die Massenbilanz im Kolonnenkopf gilt

$$\dot{V} = \dot{L}_R + \dot{D} \quad (96)$$

mit dem Rücklaufverhältnis

$$v = \frac{\dot{L}_R}{\dot{D}} \quad (97)$$

Dadurch, dass ein Teil entnommen wird, kann sich kein Gleichgewicht einstellen. Statt der Winkelhalbierenden ist deshalb die Verstärkungsgerade für die Bestimmung der Zusammensetzung der nächsten Flüssigphase aus der Zusammensetzung einer gegebenen Gasphase bestimmend:

$$y = \frac{v}{v+1} \cdot x + \frac{x_D}{v+1} \quad (98)$$

Aus der Formel der Verstärkungsgerade ergibt sich: Je mehr entnommen werden soll, desto mehr Stufen müssen eingefügt werden.

Über die Zeit wird die flüchtigere Komponente in der Gesamtkolonne abgereichert. Wird das Rücklaufverhältnis beibehalten, so nimmt die Produktreinheit mit der Zeit ab. Soll die Produktreinheit beibehalten werden, so muss das Rücklaufverhältnis erhöht werden.

Um von einer bestimmten Ausgangszusammensetzung zu einer gegebenen Destillatzusammensetzung zu kommen, braucht es ein gewisses Mindestrücklaufverhältnis

$$y_{min}(x=0) = \frac{x_D}{v_{min} + 1} \quad (99)$$

$y_{min}(x=0)$ ergibt sich graphisch, indem vom Punkt x_D, y_D ausgehend eine Verstärkungsgerade so eingezeichnet wird, dass sie die Gleichgewichtskurve an der Stelle x_F schneidet. Dieses Mindestrücklaufverhältnis ist insofern unrealistisch, als dass es beim Mindestrücklaufverhältnis einer unendlichen Anzahl an Böden bedürfte.

Kontinuierliche Zweistoff-Rektifikation

Analog zur diskontinuierlichen Rektifikation gilt

$$\dot{L}' = \dot{V}' + \dot{B} \quad (100)$$

$$v' = \frac{\dot{L}'}{\dot{B}} \quad (101)$$

Hier gibt es außerdem die Abtriebsgerade

$$y = \frac{v'}{v'-1} \cdot x - \frac{1}{v'-1} \cdot x_B \quad (102)$$

Der Abtriebsteil wird gebraucht, damit auch die weniger flüchtige Komponente entnommen wird. Sonst würde sich diese in der Kolonne anreichern und das Destillat über die Zeit immer schlechter werden bis es die gleiche Zusammensetzung aufweisen würde wie der Zulauf.

Die graphische Methode wird als MCCABE-THIELE-Verfahren bezeichnet.

Bauformen von Rektifikationskolonnen

Damit sich tatsächlich ein Gleichgewicht einstellen kann, müssen Stoff- und Wärmeübergang ideal sein. Dazu müssen die Böden so optimiert werden, dass die Oberfläche möglichst hoch ist, wofür es verschiedene

Möglichkeiten gibt (etwa viel Metall). Ein alternativer Ansatz sind Füllkörper, bei denen eine bestimmte Schütthöhe im Mittel einer Gleichgewichtseinstellung entspricht (*height equivalent of theoretical plate*, HETP, siehe auch Vorlesung von Prof. Hoffmann). Auch möglich sind Packungskolonnen.

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 22.01.2014

2.2.3 Extraktion

Extraktionen werden unterteilt in Extraktionen eines Feststoffes aus einem Feststoffgemisch (Fest-flüssig-Extraktion) und Extraktionen von gelösten Stoffen (Feststoffen oder Flüssigkeiten) aus Lösungen (Flüssig-flüssig-Extraktion). Prozesse, bei denen eine Komponente aus einem Gasgemisch in eine flüssige Phase überführt wird, werden nicht als Extraktionen, sondern als Gaswäschen (Absorptionen) bezeichnet.

Grundlagen

Thermodynamische Grundlage für die Extraktion sind Phasengleichgewichte. Anders als bei der Rektifikation wird zur Trennung ein dritter Stoff (ein Hilfsstoff, Extraktionsmittel) benötigt. Für die Extraktion werden neben der Extraktionskolonne selbst noch zwei Rektifikationskolonnen (je eine für Extrakt und Raffinat) benötigt, sodass die Rektifikation gegenüber der Extraktion bevorzugt wird, wann immer diese möglich ist.

In einer flüssigen Phase (Abgeberphase) befinden sich die Komponenten A und B, die sich durch Rektifikation nicht trennen lassen. Als Hilfsstoff wird das Extraktionsmittel (Aufnehmerphase) C zugegeben. Es stellt sich in ein Gleichgewicht zwischen dem Raffinat (hauptsächlich bestehend aus der Komponente A) und dem Extrakt (Extraktionsmittel C und die extrahierte Komponente B). Anschließend muss die extrahierte Komponente B (in der Regel durch Rektifikation) vom Extraktionsmittel C getrennt werden. Zur Beschreibung des Trennvorgangs wird das Phasengleichgewicht von B zwischen A und C betrachtet, welches mathematisch durch das NERNSTsche Verteilungsgleichgewicht mit dem Verteilungskoeffizienten N sowie den Massenanteilen x_R und x_E der zu extrahierenden Komponente B in Raffinat und Extrakt beschrieben wird:

$$x_R = \frac{m_{B,R}}{m_R} \quad (103)$$

$$x_E = \frac{m_{B,E}}{m_E} \quad (104)$$

$$N = \frac{x_E}{x_R} \quad (105)$$

Auf Folie GO23 sind Kriterien für gute Extraktionsmittel genannt:

- Mischbarkeit: Das Extraktionsmittel darf sich mit der Trägermittel nicht mischen.
- Lösefähigkeit für den Extraktstoff
- Selektivität für den Extraktstoff
- Phasendichte: Der Unterschied zwischen Dichte des Extrakts und des Raffinats sollte groß sein, um eine mechanische Trennung zu erlauben.
- Oberflächenspannung: Damit der Unterschied in der Phasendichte gut wirken kann, muss die Grenzflächenspannung hoch sein.

- Rückgewinnung: Das Extraktionsmittel muss sich von dem Extraktstoff gut trennen lassen.
- Korrosion: Das Extraktionsmittel sollte den Extraktor nicht angreifen.
- Stabilität: Das Lösungsmittel muss auch chemisch sehr stabil sein, damit es möglichst lange verwendet werden kann.

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 23.01.2014

Überkritisches CO₂ verhält sich in Bezug auf seine Polarität etwa wie ein Kohlenwasserstoff und löst einigermaßen selektiv Koffein. Der Prozess wird als Destraktion (Kofferwort aus Extraktion und Destillation bezeichnet).
(Das grafische Verfahren zur Bestimmung der Stufenanzahl im Extraktor ist nicht klausurrelevant.)

Bauformen von Extraktoren

Verschiedene Formen von Extraktionsverfahren sind auf Folie GO22 zu finden. Kreuzstromextraktion ist baulich einfach; Gegenstromextraktion ist aufwendig, aber wesentlich effizienter in Bezug auf die Menge des Extraktionsmittels; Zwei-Solvent-Extraktion ist teuer, ermöglicht aber sehr hohe Reinheiten.

Fest-flüssig-Extraktoren: Diskontinuierliche Feststoffextraktoren sind relativ einfach aufgebaut; werden mehrere dieser Extraktoren hintereinandergeschaltet, kann das Verfahren zu einem halbkontinuierlichen Verfahren erweitert werden. Schneckenextraktoren können praktisch immer eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft sind sie einzusetzen, wenn im Extraktor eine hochviskose Suspension vorliegt.

Flüssig-flüssig-Extraktoren: Mixer-Settler-Systeme bestehen aus zwei Stufen: einem Mischer (Mixer), in dem Zulauf und Lösungsmittel möglichst gut kontaktiert werden, und einem Scheider (Settler), in dem sich das Gleichgewicht zwischen Extrakt und Raffinat einstellen kann. Diese können aus Mixer-Settler-Einheiten aufgebaut sein oder aus einer Apparatur, in der alternierend mehrere Mixer und Settler kompartimentiert sind.

2.2.4 Sorption von Gasen (und Dämpfen)

Die Trennung von Gasen ist in der Regel nur mithilfe eines Hilfsstoffes möglich. Die eingesetzten Verfahren werden als sorptive Verfahren bezeichnet. Dämpfe sind Gase, die im Gleichgewicht zu einer Flüssigphase stehen (Gas an der Sättigungsgrenze).

Auch Sorptionen sind in der Regel teurer als Rektifikationen, da zwei Kolonnen (Absorption und Exsorption beziehungsweise Adsorption und Desorption) benötigt werden.

Absorption

Bei der Absorption geht die zu entfernende Komponente aus der Gasphase über die Phasengrenze hinweg in der Flüssigphase hinein und wird dort molekulardispers verteilt. Die abzutrennende Komponente in der Gasphase wird als Absorptiv bezeichnet; ist sie im Absorptionsmittel gelöst, so wird sie als Absorbat bezeichnet. Der Umkehrvorgang der Absorption wird als Exsorption bezeichnet (beispielsweise kann CO₂ durch Temperaturerhöhung oder Austreiben/Strippen mit N₂ aus Kalkwasser entfernt werden).

Adsorption

Bei der Adsorption wird die zu entfernende Komponente aus der Gasphase an der Phasengrenze zu einer festen Phase angelagert. Analog ist die zu adsorbierende Komponente in der Gasphase das Adsorptiv, die an der festen Phase adsorbierte Komponente das Adsorbat. Der Umkehrvorgang zur Adsorption ist die Desorption.

Einschub: Prof. Dr. Wolf-Dietrich Einicke
„Technische Adsorption“
Vorlesung 12.12.2013

Neben der Absorption und der Destillation gehört die Adsorption (Gleichgewichtsreaktion) zu den thermischen Grundoperationen, mit deren Hilfe getrennt wird. Im Falle der Adsorption handelt es sich um ein Gleichgewicht zwischen einem Feststoff und einem Gas (einer Flüssigkeit). Technische Adsorbentien müssen mehrere Bedingungen erfüllen:

- Ziel ist eine möglichst große Oberfläche des Adsorbens, um Stoff- und Temperatenausgleichung möglichst effizient durchführen zu können. Aktivkohle hat eine Oberfläche von $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- Die Volumina müssen groß sein, etwa 1 mL g^{-1} bei Aktivkohle.
- Diese Eigenschaften folgen aus der Porosität.
- Die Poren (Porenweite oder -durchmesser) müssen dabei groß genug sein, dass die adsorbierenden Moleküle hindurchpassen. Bei technischen Adsorbentien beträgt die Porenweite $0,3 \text{ nm} \dots 30 \text{ nm}$. Es erfolgt eine Unterteilung in
 - mikroporös: $0,3 \text{ nm} \dots 2 \text{ nm}$
 - mesoporös: $2 \text{ nm} \dots 50 \text{ nm}$
 - makroporös: ab 50 nm

Adsorption kann eingeteilt werden in Physisorption und Chemisorption. Chemisorption geht mit einem Elektronentransfer ein, Physisorption nicht. Bei der Physisorption liegen die Bindungsenthalpien im Bereich von etwa $-20 \text{ kJ mol}^{-1} \dots -40 \text{ kJ mol}^{-1}$, bei Chemisorption sind sie negativer als -40 kJ mol^{-1} .

Adsorptionswechselwirkungen schließen ein:

Dispersionswechselwirkung	E_D	$= -C \cdot r^6$
Repulsionswechselwirkung	E_R	$= R \cdot r^{12}$
Feld \leftrightarrow induzierte Dipole	E_{Fi}	$= -1/2 \cdot \alpha^2 \cdot E$ mit $E = \frac{e}{r_k}$
Feld \leftrightarrow permanente Dipole	E_{Fp}	$= -E \cdot \mu \cdot \cos \theta$
Feldgradient-Quadrupol	E_{FQ}	\dots

Bei der Lösemittelrückgewinnung aus Abluft wird die hohe Polarisierbarkeit der Lösemittelmoleküle gegenüber N_2 , O_2 und H_2O genutzt (Nutzung von polarisierenden unpolaren Adsorbentien). Die Trennung von C_8 -Aromaten erfolgt mit X-Zeolithen, dabei wird genutzt, dass das begehrte *p*-Xylol kein Dipolmoment aufweist (Nutzung von polaren Adsorbentien). N_2 ($-4,87 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$) und O_2 ($-4,41 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$) werden in kleinen Anlagen dadurch getrennt, dass N_2 ein Quadrupolmoment von $-1,29 \cdot 10^{-26} \text{ esu/cm}^2$ aufweist, O_2 jedoch kein Quadrupolmoment aufweist (Anwendung auch in der Medizin).

Neben den auf elektronischen Wechselwirkungen basierenden Molekularsieben gibt es auch auf geometrischen Eigenschaften basierende Molekularsiebe. Diese bestehen aus synthetischen Zeolithen, die den natürlichen

Zeolithen, die unter hohem Druck und hohem pH -Wert in wässriger Umgebung entstehen, nachempfunden sind. 0,4 nm-Zeolithe (mit Na^+) können Na^+ gegen Ca^{2+} austauschen (genutzt in Waschmittel) und erhalten dabei einen 0,5 nm-Durchmesser. In dieser Form sind sie geeignet, *n*- und *iso*-Paraffine zu trennen. K^+ -Zeolithe haben eine Porenweite von 0,3 nm. Zeolithe weisen $0,2 \text{ mL g}^{-1} \dots 0,4 \text{ mL g}^{-1}$ spezifisches Volumen, $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \dots 600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ spezifische Oberfläche und 0,3 nm... 0,8 nm Porenweite auf.

Aktivkohle kann aus Stein- und Braunkohle, natürlichen Kernen, Holz, Polyacrylnitril-Gewebe (für Fasern), Polymeren (für Kugel) durch Pyrolyse hergestellt werden. Ihre spezifischen Größen sind $0,5 \text{ mL g}^{-1} \dots 2 \text{ mL g}^{-1}$, $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \dots 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und 0,3 nm... 50 nm (breitere Verteilung).

Adorberharze entstehen bei der Perl-Polymerisation (beispielsweise als Copolymer aus Styrol und Divenylbenzol) kommen in Kugelformen und haben ein Volumen von $0,4 \text{ mL g}^{-1} \dots 1,0 \text{ mL g}^{-1}$, eine Oberfläche von $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \dots 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und Porenweiten von 2 nm... 50 nm. Durch einbringen von Sulfonatgruppen können Kationen-, durch Aminogruppen Anionenaustauscher erhalten werden.

In der Renaissance begriffen sind Silicagele in der Reinigung von Feinchemikalien (etwa Arzneimittel) mit Volumina von $0,3 \text{ mL g}^{-1} \dots 1,0 \text{ mL g}^{-1}$, $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \dots 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und 2 nm... 50 nm Porenweite.

Bei der Druckwechseladsorption (Temperaturwechseladsorption) wird genutzt, dass die Beladung eines Adsorbens vom Druck (von der Temperatur) abhängig ist. Je höher der Druck und je niedriger die Temperatur, desto höher ist die Beladung. Daneben können auch Spülprozesse das Gleichgewicht beeinflussen.

LURGI-Kontisorbon und LURGI-Supersorbon sind Beispiele für industriell eingesetzte Verfahren. Nach der neuen TA Luft hat sich der Eisenmann-Rotoradsorber durchgesetzt, der auch bei geringeren Eingangskonzentrationen eingesetzt werden kann. Auch bei der Biogasaufbereitung (Abtrennung von CO_2) werden Adsorptionsverfahren eingesetzt. Im Düsseldorfer Verfahren wird zur Trinkwasserreinigung ein Aktivkohlefilter genutzt, der sich dadurch selbst regeneriert, dass sich auf der Oberfläche der Aktivkohle Mikroorganismen ansiedeln, die die Verunreinigungen verstoffwechseln.

Im Molex-Verfahren werden *n*- und *iso*-Alkane an 0,5 nm-Zeolithen, im Parex-Verfahren Xylole an X-Zeolithen und im Sarex-Verfahren Glucose und Fructose getrennt.

Fermentationsprodukte mittels Adsorptionsverfahren können *in situ* aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Dadurch erhöht sich auch die Metabolisierungsgeschwindigkeit der herstellenden Mikroorganismen.

Experiment Die Wärme die bei der Adsorption von H_2O am 0,3 nm-Zeolith entsteht, reicht aus, um ein PET-Gefäß, in dem dieser Zeolith enthalten ist, zum Schmelzen zu bringen.

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Fortsetzung: Vorlesung 23.01.2014

2.2.5 Weitere thermische Trennverfahren

Membrantrennverfahren trennen aufgrund unterschiedlicher Größe (Porenmembran, kinetisches Phänomen: Diffusion) oder unterschiedlicher Löslichkeit der Stoffe innerhalb der Membran (Löslichkeitsmembran, thermodynamisches Phänomen: Phasengleichgewicht). In der Regel hat eine Membran jedoch Eigenschaften beider Sonderfälle.

2.3 Mechanische Grundoperationen

2.3.1 Verarbeiten von Feststoffen

Die Verarbeitung von Feststoffen wird in den Lehrbüchern wenig beleuchtet, ist jedoch für die technische Chemie äußerst wichtig.

Zerkleinern

Feststoffe können zwischen zwei Apparateflächen zerkleinert werden: durch Druck/Schlag („draufhauen“), Reibung (Mörser), Scherung (schwierig) oder Schneiden möglich. Auch möglich ist eine Zerkleinerung durch Prallbeanspruchung („gegen die Wand werfen“). Der Zerkleinerungsgrad wird berechnet als Quotient aus maximaler Eingangskorngröße d_A und maximaler Ausgangskorngröße d_E

$$n = \frac{d_A}{d_E} \quad (106)$$

Sind mehr als 50 % der Feststoffpartikel größer als 3 mm, wird der Zerkleinerungsvorgang in „Brechern“ durchgeführt, sonst in „Mühlen“.

2.3.2 Mechanische Trennverfahren

Die Trennung anhand der Größe wird als Klassieren (GO40) bezeichnet; im Gegensatz dazu sind Sortierverfahren solche, die anhand intensiver Größen trennen. Klassierung ist möglich mithilfe von Prüfsieben, mittels Sedimentationsanalyse und mittels Schlämmanalyse (Sedimentation in einer Flüssigkeit mit einer entgegengerichteten Luftströmung) beziehungsweise Sichtanalyse (Sedimentation ohne Flüssigkeit).

Ein Sortierverfahren ist die Flotation. Sie nutzt die unterschiedlicher Benetzbarkeit in einem Lösungsmittel. Beispielsweise ist Sand gut von Wasser benetzbar, Kohle jedoch nicht. Sand benetzt sich mit Wasser und sinkt mit ihm ab; Kohle dagegen bindet sich an gezielt in den Strom eingebrachte Gasblasen und bildet einen nach oben strebenden Schaum. Nach dem Waschen werden die im Schaum abgelagerten Partikel weiterverwendet.

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 29.01.2014

Sedimentation

Gesucht ist die Sinkgeschwindigkeit als Funktion der Korngröße (des Partikeldurchmessers). Auf ein Partikel im Medium wirkt die Gewichtskraft F_G , die Auftriebskraft F_A und die Strömungswiderstandskraft F_W (hier nach dem NEWTONSchen Widerstandsgesetz):

$$F_G = m_f \cdot g = \rho_f \cdot V_f \cdot g \quad (107)$$

$$F_A = m_l \cdot g = \rho_l \cdot V_l \cdot g \quad (108)$$

$$F_W = \xi \cdot A_F \cdot \rho_l \cdot \frac{u^2}{2} \quad (109)$$

mit der Anströmfläche A_F , die der Strömung entgegensteht (Fläche der Projektion des Körpers in Strömungsrichtung) und der Widerstandszahl ξ , ein für eine bestimmte Geometrie des Körpers spezifischer Koeffizient.

Im Gleichgewichtsfall ist die Sinkgeschwindigkeit konstant, die Kräfte heben sich vektoriell auf:

$$F_G = F_A + F_W \quad (110)$$

Wir wissen, dass das verdrängte Volumen V_l der Flüssigkeit gleich dem Volumen V_f des Partikels ist und setzen voraus, dass der Partikel kugelförmig ist, also

$$\begin{aligned} V_l &= V_f \\ &= \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \end{aligned}$$

Aufgrund der Annahme der Kugelform ist die Anströmfläche

$$A_F = \frac{\pi}{4} \cdot d_p^2$$

Eingesetzt und umgestellt ergibt sich

$$u = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{d_p \cdot (\rho_f - \rho_l) \cdot g}{\xi \cdot \rho_l}} \quad (111)$$

Für den Fall einer laminaren Strömung gilt das Strömungswiderstandsgesetz von STOKES:

$$F_W = 6\pi \cdot \eta_l \cdot r \cdot u \quad (112)$$

Eine Strömung ist dann laminar, wenn der Geschwindigkeitsgradient zwischen der Flüssigkeit an der Oberfläche des Partikels und der Flüssigkeit im Volumen linear ist.

Für REYNOLDSZahlen $Re = \frac{u \cdot d_p}{\nu}$ unter 0,5 liegt laminare Strömung vor. Eine Gegenüberstellung der beiden Strömungswiderstandsgesetze liefert einen Ausdruck für ξ :

$$\begin{aligned} 6\pi \cdot \eta_l \cdot r \cdot u &= \xi \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_p^2 \cdot \rho_l \cdot \frac{u^2}{2} \\ \xi &= \frac{24\eta_l}{d_p \cdot u \cdot \rho_l} \\ &= \frac{24\nu_l}{d_p \cdot u} \\ &= \frac{24}{Re} \end{aligned}$$

Ganz allgemein gilt (111 umgestellt):

$$\begin{aligned} \frac{g \cdot d_p^3}{\nu_l^2} \cdot \frac{\rho_f - \rho_l}{\rho_l} &= \frac{3}{4} \cdot \xi \cdot \frac{u^2 \cdot d_p^2}{\nu_l^2} \\ Ar &= \frac{3}{4} \cdot \xi \cdot Re^2 \end{aligned}$$

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 30.01.2014

Zentrifugation

Bei der Zentrifugation wird statt der Gewichtskraft die Zentrifugalkraft F_Z verwendet:

$$\begin{aligned} F_Z &= \frac{m \cdot u^2}{r} \\ &= m \cdot \omega^2 \cdot r \\ &= m \cdot (2 \cdot \pi \cdot n)^2 \cdot r \end{aligned}$$

Zur Beschreibung einer Zentrifuge wird häufig das Beschleunigungsverhältnis Z verwendet:

$$Z = \frac{F_Z}{F_G} = \frac{u^2}{r \cdot g}$$

Z liegt in der Technik zwischen $10^2 \dots 10^6$.

Zyklone (Fliehkraftabscheider)

Fliehkraftabscheider haben gegenüber Zentrifugen den Vorteil, dass sie keine bewegten Teile haben. Eine Mischung wird auf einer Kreisbahn in ein Rohr eingebracht. Anders als in der Zentrifuge verschwindet im Fliehkraftabscheider die radiale Geschwindigkeit nicht. Der Feststoff wird nach außen getragen und wird durch die Gewichtskraft nach unten beschleunigt, wo sie abgenommen werden kann; während die Flüssigkeit nach innen getragen wird und nach oben ausgetragen werden kann. Es gilt

$$u \cdot r^{1/2} = \text{const}$$

Die Flexibilität eines Fliehkraftabscheiders ist geringer als die einer Zentrifuge. Während bei einer Zentrifuge die Trennleistung über die Drehzahl beeinflusst werden kann, kann im Fliehkraftabscheider nur die Einströmgeschwindigkeit beeinflusst werden. Im allgemeinen muss deshalb der Fliehkraftabscheider dem konkreten Problem angepasst werden.

Filtration

Bei der Kuchenfiltration (ab $1 \mu\text{m}$) muss dafür gesorgt werden, dass sich der Kuchen aufbaut, dann sorgt er selbst dafür, dass keine weiteren Partikel mehr durch den Filter laufen. Selten wird ein fremdes Filtermittel verwendet (wenn die Partikel sehr klein sind, sich kein Filterkuchen aufbaut und Zentrifugieren zu teuer ist).

Die Filtration mit einer Membran liegt im Grenzbereich zwischen thermischen (Trennung aufgrund von Diffusion) und mechanischen (Trennung aufgrund der Partikelgröße) Trennverfahren.

Die grundlegende Filtergleichung ist

$$\dot{V}_{\text{Filtrat}} = \frac{k \cdot A_{\text{Filter}} \cdot \Delta p}{\eta_l \cdot h_{\text{Kuchen}}}$$

mit der Durchlässigkeit k (Filtergleichung nach D'ARCY).

2.3.3 Mischen

Mischen ist ein komplizierter Vorgang.

2.4 Konvektiver Stoff- und Wärmetransport

Als strömende Medien bezeichnen wir Stoffe, in denen sich der Druck isotrop ausbreitet. Eine Strömung wird dann beschrieben durch die Dichte ρ_l des (bei uns immer flüssigen) Mediums, den Druck p , die Temperatur T und die Strömungsgeschwindigkeit \vec{u} . Eine wichtige Eigenschaft von Fluiden ist ihre Viskosität η , die die innere Reibung im Medium beschreibt. Für ideale Fluide ist die Viskosität $\eta = 0$, für reale Fluide ist $\eta > 0$.

Um eine Fläche eines Mediums gegen eine andere parallel dazu stehende Fläche zu bewegen, wird eine Kraft gebraucht, die proportional zum Oberflächeninhalt dieser Flächen und zum Geschwindigkeitsgradienten ist:

$$F = \eta \cdot A \cdot \frac{du}{dz}$$

mit dem Proportionalitätsfaktor η (Viskosität).

Luft hat bei 20 °C eine Viskosität von 19 $\mu\text{Pa s}$, Wasser bei 20 °C 1 mPa s , Sirup/Honig liegt im Bereich 10 Pa s ... 100 Pa s .

Neben der dynamischen Viskosität η gibt es die kinematische Viskosität ν , die auf die Dichte des Stoffes bezogen ist und in der Einheit $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (Einheit des Diffusionskoeffizienten) angegeben wird:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 05.02.2014

2.4.1 Stofftransport

Für die oben beschriebenen gegeneinander verschobenen Flächen gilt für die Scherspannung σ :

$$\sigma = \frac{F}{A} = \eta \cdot \text{grad } \vec{u}$$

Die dynamische Viskosität η ist damit der Proportionalitätsfaktor zwischen Scherspannung und der Geschwindigkeit der Relativbewegung \vec{u} der Flächen zueinander.

Strömungslehre

Um die Strömung zu beschreiben, werden vier Größen benötigt: Geschwindigkeit \vec{u} , kinematische Viskosität ν , Druck p und Temperatur T . Es gilt die folgende allgemeine Gleichung (NAVIER-STOKES-Gleichung), die im Rahmen der Vorlesung weder hergeleitet noch auswendig gelernt werden muss:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} = a - \frac{\text{grad } p}{\rho} + \nu \cdot \text{grad}(\text{div } \vec{u}) \quad (113)$$

mit der auf das Volumen wirkenden Kraft $F_V = m \cdot a$ und der daraus resultierenden Beschleunigung a .

Unter der Annahme, dass es sich um ein nur in eine Richtung ($\frac{du}{dx} = \frac{du}{dy} = 0$) stationär ($\frac{du}{dt} = 0$) strömendes ideales Fluid ($\nu = \frac{0}{\rho} = 0$) handelt, vereinfacht sich dies zur EULER-Gleichung:

$$u \frac{du}{dz} = a_z - \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dz} \quad (114)$$

Als weitere Vereinfachung zeige die z -Richtung radial von der Erdoberfläche weg. Um dies zu verdeutlichen, schreiben wir H statt z ; außerdem wird die Beschleunigung a zur Erdbeschleunigung $-g$. Das Fluid ströme mit einem Druck p_1 und einer Geschwindigkeit u_1 von einer Höhe H_1 zu einer Höhe H_2 , wo es einen Druck von p_2 und eine Geschwindigkeit u_2 innehat. Damit gilt

$$u \cdot \frac{du}{dH} = -g - \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dH}$$
$$\int_{u_1}^{u_2} u \, du = - \int_{H_1}^{H_2} g \, dH - \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho}$$

Wir machen die zusätzlichen Vereinfachungen, dass die Dichte unabhängig vom Druck und die Erdbeschleunigung unabhängig von der Höhe sei. Die Integration liefert dann

$$\frac{u_2^2 - u_1^2}{2} = g \cdot (H_1 - H_2) + \frac{p_1 - p_2}{\rho}$$

Allgemein gilt für jeden Punkt der Strömung

$$\frac{u^2}{2} + g \cdot H + \frac{p}{\rho} = \text{const.} \quad (115)$$

beziehungsweise

$$\frac{m}{2} \cdot u^2 + m \cdot g \cdot H + m \cdot \frac{p}{\rho} = \text{const.}$$

Dies ist die Energieform der BERNOULLI-Gleichung. Gleichwertig ist die BERNOULLI-Gleichung in Druckform:

$$\frac{\rho}{2} \cdot u^2 + \rho \cdot g \cdot H + p = \text{const.} \quad (116)$$

Der Druck in einer Strömung setzt sich damit zusammen aus dem statischen Druck p , dem geodätischen Druck $\rho \cdot g \cdot H$ (aus der potentiellen Energie) und dem dynamischen Druck $\rho/2 \cdot u^2$ (aus der kinetischen Energie).

Messung der Strömungsgeschwindigkeit

Das PRANDTL-Staurohr funktioniert, indem einmal in Richtung der Strömung und einmal senkrecht zur Strömung der Druck gemessen wird. Senkrecht zur Strömung wirkt der dynamische Druck nicht, sodass aus der Druckdifferenz (die dem dynamischen Druck entspricht) die Strömungsgeschwindigkeit berechnet werden kann.

Im VENTURI-Rohr wird der statische Druck einmal an einer Stelle mit großem Querschnitt und einmal an einer Stelle mit kleinem Querschnitt gemessen. Mithilfe der Konstanz des Volumenstromes $A \cdot u$ (Rohrquerschnitt A) kann dann auf die Strömungsgeschwindigkeit geschlossen werden.

Im Schwebekörperdurchflussmesser wird die Strömung von unten nach oben durch ein nach oben breiter werdendes Rohr geleitet, in dem sich ein schwebender Körper befindet. Aufgrund des nach oben zunehmenden Querschnitts nimmt die Strömungsgeschwindigkeit nach oben hin ab und der dynamische Druck auf den Körper wird kleiner. Unter der Annahme, dass der statische Druck konstant ist, muss sich der geodätische Druck (und damit die Höhe des Körpers) ändern.

Prof. Dr. Roger Gläser
„Grundlagen der Technischen Chemie“
Vorlesung 05.02.2014

Für die folgende Betrachtung ist die Höhenform der BERNOULLI-Gleichung praktisch:

$$\frac{u^2}{2g} + H + \frac{p}{\rho \cdot g} = \text{const.} \quad (117)$$

Die einzelnen Terme sind (in dieser Reihenfolge) die Geschwindigkeitshöhe, die eigentliche Höhe und die Druckhöhe.

Druckverluste werden durch Hindernisse verursacht. Dies kann gezielt genutzt werden (Ventile) oder aber auch durch physikalische Zwänge bestimmt sein – allein die Viskosität eines Fluids führt zu einem Druckverlust (siehe NAVIER-STOKES-Gleichung).

Es ist der Reibungswiderstand

$$F_W = \xi \cdot A_f \cdot \rho_l \cdot \frac{u^2}{2} \quad (118)$$

Der Druckverlust ist damit

$$\begin{aligned}\Delta p &= \frac{F_N}{A_f} \\ &= \xi \cdot \rho_l \cdot \frac{u^2}{2}\end{aligned}\quad (119)$$

Dabei ist die Widerstandszahl ξ von anderen Größen abhängig:

$$\xi = \lambda \cdot \frac{l}{d} \quad (120)$$

und folglich

$$\Delta p = \lambda \cdot \frac{l}{d} \cdot \rho_l \cdot \frac{u^2}{2} \quad (121)$$

Die Abhängigkeit des Volumenstroms ist stark vom Radius des Rohres abhängig:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{r^4 \cdot \Delta p}{\eta \cdot l} \quad (122)$$

Diese Gleichung wird als HAGEN-POISEUILLE-Gesetz bezeichnet und gilt für laminare Strömungen ($Re < 2300$).

Der Volumenstrom ergibt sich andererseits über

$$\begin{aligned}\frac{dV}{dt} &= u \cdot A_f \\ &= u \cdot \pi \cdot r^2\end{aligned}\quad (123)$$

Damit ist

$$\begin{aligned}\Delta p &= \frac{8\eta \cdot l \cdot u}{r^2} \\ &= \frac{32 \cdot \rho_l \cdot \nu \cdot l \cdot u}{d^2} \\ &= \frac{32 \cdot \rho_l \cdot l \cdot u^2}{d} \cdot Re^{-1}\end{aligned}$$

Der Vergleich mit Gleichung 119 liefert für laminare Strömungen den Zusammenhang

$$\lambda = \frac{64}{Re} \quad (124)$$

Pumpen

Auf Folie GO58 findet sich ein Diagramm mit Pumpenkennlinien, in dem die Förderhöhe gegen den Volumenstrom aufgetragen ist. Dabei ist N die Drehzahl. Je mehr gefördert werden soll, desto geringer ist die maximale Förderhöhe; je höher gefördert werden soll, desto geringer ist der erreichbare Volumenstrom. Wird der Volumenstrom zu klein gewählt, erreicht die Pumpe die Pumpgrenzlinie – ein Bereich, in dem sie aus technischen Gründen nicht mehr operieren kann (lose Drehung ohne Förderwirkung). Außerdem gibt es die Widerstandskennlinie – am Schnittpunkt dieser Linie mit einer Kennlinie für eine bestimmte Drehzahl ist das Verhältnis zwischen Volumenstrom und Förderhöhe auf der einen Seite und Energiebedarf auf der anderen optimal.

Verschiedene Pumpenarten finden sich auf GO59.

2.4.2 Wärmetransport

Grundlagen

Wärmetransport ist die Grundlage für die Vorgänge des Heizens und Kühlens. Wärmetransport kann durch Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Konvektion (gekoppelt mit Stofftransport) stattfinden.

Wärmeleitung findet von einem warmen (T_1) zu einem kalten (T_2) Reservoir durch eine Wand der Schichtdicke S statt. Die Wärmeleitung \dot{Q} ist abhängig von den Temperaturen, der Schichtdicke, der Berührungsfläche A und der spezifischen Wärmeleitfähigkeit λ

$$\dot{Q} = \frac{\lambda}{S} \cdot A \cdot (T_1 - T_2) \quad (125)$$

Allgemeiner:

$$\frac{\dot{Q}}{A} = -\lambda \cdot \text{grad } T$$

mit der Wärmestromdichte $\frac{\dot{Q}}{A}$. Dies ist das erste FOURIER-Gesetz und analog zum ersten FICKSchen Diffusionsgesetz ($\dot{Q} \leftrightarrow \dot{n}$, $\lambda \leftrightarrow D$, $T \leftrightarrow c$). Werden mehrere Schichten hintereinandergeschaltet, so ist statt $\frac{\lambda}{S}$ der Term

$$\left(\sum_i \frac{S_i}{\lambda_i} \right)^{-1}$$

zu verwenden.

Konvektion transportiert mit einem Stoffstrom \dot{n} gleichzeitig einen Temperaturstrom \dot{Q} .

Wärmedurchgang ist eine Kombination von Konvektion innerhalb einer Fluids, Wärmeleitung zwischen diesem Fluid, einer Trennwand wieder zu einem anderen Fluid und anschließender Konvektion innerhalb des zweiten Fluids. Dies ist die in der Praxis wichtigste Form von Wärmeübertragung, wenn diese ohne Stofftransport stattfinden soll. Die mathematische Beschreibung des Wärmeübertrags vom Fluid auf die Wand erfolgt durch

$$\dot{Q} = \frac{\lambda}{\sigma} \cdot A \cdot (T_{Fluid} - T_{Wand})$$

mit der Wärmeleitfähigkeit λ der Grenzfläche und ihrer Dicke σ . Da wir λ und σ nicht kennen, fassen wir sie zu einer Konstanten zusammen:

$$\dot{Q} = \alpha \cdot A \cdot (T_{Fluid} - T_{Wand}) \quad (126)$$

Dies lässt sich leicht verallgemeinern, sodass auch der Wärmetransport zum zweiten Fluid eingeschlossen wird:

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T \quad (127)$$

mit der Wärmedurchgangskennzahl k . Es gilt

$$k = \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\Delta Z}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \right)^{-1}$$

Die Größen α_1 , α_2 , λ und ΔZ sind in Folie GO61 erklärt.

Wärmestrahlung ist für die meisten technischen Anwendungen unbedeutend.

Wärmetauscher

Für den Wärmetauscher lässt sich aus den vorhergehenden Betrachtungen die Gleichung

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T_m$$

herleiten. Dabei ist

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_{gro\beta} - T_{klein}}{\ln \frac{\Delta T_{gro\beta}}{\Delta T_{klein}}}$$

Siehe hierzu auch Folie GO62.